

Corr. US 4,366,294

Int. Cl. 3:

C 08 F 210/18

⑤

⑯ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



DE 30 21 273 A 1

## Offenlegungsschrift 30 21 273

⑪  
⑫  
⑬  
⑭

Aktenzeichen: P 30 21 273.8  
Anmeldetag: 6. 6. 80  
Offenlegungstag: 8. 1. 81

⑩ Unionspriorität:  
⑪ ⑫ ⑬ ⑭ 12. 6. 79 Japan P 73808-79 21. 8. 79 Japan P 106494-79  
21. 8. 79 Japan P 106495-79

⑮ Bezeichnung: Ungesättigte Mischpolymerisate

⑯ Anmelder: Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd., Tokio

⑰ Vertreter: Haßler, W., Dr.; Schrumpf, F., Dipl.-Chem.; Pat.-Anwälte,  
5880 Lüdenscheid und 5160 Düren

⑱ Erfinder: Kitagawa, Sadao; Okada, Isao, Isao; Ibaraki (Japan)

DE 30 21 273 A 1

Patentansprüche

Lüdenscheid, den 4. Juni 1980

DIN

A 80 065

Fachgruppe A 80

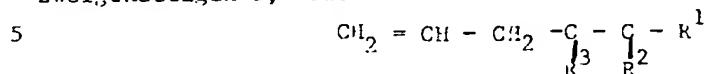
Rechtsanwalt

Rücksendung

Anmelderin: Firma Mitsubishi Petrochemical Co. Ltd.  
 5-2, Marunouchi 2-Chome, Chiyoda,  
 Tokyo, Japan

Ungesättigte MischpolymerisatePatentansprüche

1. Thermoplastisches, im wesentlichen harzartiges, ungesättigtes Mischpolymerisat als statistisches Mischpolymerisat eines  $\alpha$ -Olefins nämlich Ethylen, Propylen und/oder 4-Methyl-1-penten mit einem verzweigtkettigen 1,4-Dien der Formel



mit  $\text{R}^1$  als Alkylrest mit mindestens 8 Kohlenstoffatomen und  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  als Wasserstoffatom oder Alkylrest mit mindestens 8 Kohlenstoffatomen, wobei mindestens  $\text{R}^2$  oder  $\text{R}^3$  von Wasserstoff verschieden ist, und mit 10 einem Anteil des verzweigtkettigen 1,4-Diens von 0,01 bis 30 Molprozent und einem Schmelzindex von mindestens 500 g/10 min.

2. Ungesättigtes Mischpolymerisat nach Anspruch 1 mit Propylen als  $\alpha$ -Olefin.

3. Ungesättigtes Mischpolymerisat nach Anspruch 1 mit Ethylen 15 als  $\alpha$ -Olefin und einem Anteil des verzweigtkettigen Diens von 0,01 bis 20 Molprozent.

4. Ungesättigtes Mischpolymerisat nach Anspruch 1 mit 4-Methyl-1-penten als  $\alpha$ -Olefin.

5. Ungesättigtes Mischpolymerisat nach einem der Ansprüche 1 bis 20 4 mit 4-Methyl-1,4-hexadien, 5-Methyl-1,4-hexadien oder einem Gemisch dieser Stoffe als 1,4-Dien.

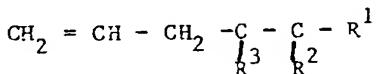
6. Verfahren zur Herstellung eines thermoplastischen, im wesentlichen harzartigen, ungesättigten Mischpolymerisat als statistisches Mischpolymerisat eines  $\alpha$ -Olefins nämlich Ethylen, Propylen und/oder

030062/0676

ORIGINAL INSPECTED

- 2 -

4-Methyl-1-penten mit einem verzweigtkettigen 1,4-Dien, wonach ein Gemisch umfassend im wesentlichen das  $\alpha$ -Olefin und das verzweigtketige 1,4-Dien in Gegenwart von Wasserstoff mit einem Ziegler-Natta-Katalysator, dessen Übergangsmetallkomponente eine halogenhaltige 5 Titanverbindung oder eine derartige Zusammensetzung ist, zur Einwirkung gebracht wird, wobei das verzweigtkettige 1,4-Dien die Formel hat



10 mit  $\text{R}^1$  als Alkylrest mit mindestens 8 Kohlenstoffatomen und  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  als Wasserstoffatom oder Alkyrest mit mindestens 8 Kohlenstoffatomen, wobei mindestens  $\text{R}^2$  oder  $\text{R}^3$  von Wasserstoff verschieden ist, und mit einem Anteil des verzweigtkettigen 1,4-Diens von 0,01 bis 30 Molprozent und einem Schmelzindex von mindestens 500 g/10 min.

15 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als verzweigtkettiges 1,4-Dien 4-Methyl-1,4-hexadien, 5-Methyl-1,4-hexadien oder ein Gemisch dieser Stoffe eingesetzt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das verzweigtkettige 1,4-Dien vor der Polymerisation mit Aluminiumoxid 20 behandelt wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß vor der Polymerisation ein Homopolymerisat von Propylen in einem Anteil von 0,005 bis 10 Gewichtsprozent des Gesamtpolymerisats gebildet wird.

030062/0676

ORIGINAL INSPECTED

Lüdenscheid, den 4. Juni 1980

A 80 065

Anmelderin: Firma Mitsubishi Petrochemical Co. Ltd.

5-2, Marunouchi 2-Chome, Chiyoda,  
Tokyo, Japan

Ungesättigte MischpolymerivateBeschreibung

Die Erfindung betrifft ein harzartiges, ungesättigtes Mischpolymerisat als statistisches Mischpolymerisat von Ethylen, Propylen und/oder 4-Methyl-1-penten mit einem verzweigtkettigen 1,4-Dien.

Aufgrund der guten Eigenschaften werden Homopolymerivate von 5 Ethylen und Propylen oder Mischpolymerivate von Ethylen oder Propylen und einem  $\alpha$ -Olefin auf vielen Anwendungsgebieten eingesetzt.

Diese Polymerivate sind jedoch insofern nachteilig, als sie gesättigte Kohlenwasserstoffe enthalten, als sie hinsichtlich der Haftfähigkeit, der Farbaufnahme und der Bedruckbarkeit außerordentlich 10 schlecht sind, da diese Eigenschaften hauptsächlich von dem Vorhandensein einer polaren Gruppe abhängig sind. Bisher konnte keine grundsätzliche Lösung dieser Schwierigkeiten gefunden werden.

Eine große Anzahl von Erfindungen befaßt sich mit der Mischpolymerisation von einem  $\alpha$ -Olefin und einem nichtkonjugierten Dien. Unter 15 diesen Erfindungen zeigen die GB-PS 12 68 149, US-PS 39 33 769 und US-PS 39 91 262 eine Beziehung zu der Erfindung.

Nach der GB-PS 12 68 149 wird eine feinverteilte kolloidale Titantrichloridzusammensetzung als Übergangsmetallkomponente eines Polymerisationskatalysators eingestzt. Das erhaltene Mischpolymerisat 20 zeichnet sich durch eine Kolloidform mit einer mittleren Teilchengröße zwischen 0,02 und 0,5  $\mu\text{m}$  aus. Alle Beispiele dieser Patentschrift betreffen ternäre Mischpolymerivate aus zwei Arten von  $\alpha$ -Olefinen, insbesondere Ethylen und Propylen und einem nichtkonjugierten Dien. In dieser Patentschrift ist kein Beispiel eines binären Mischpolymerisats von Propylen und einem verzweigtkettigen 1,4-Dien oder 25

030062/067A

ORIGINAL INSCHEIN

eines ternären Mischpolymerisats von Propylen und verzweigtkettigen 1,4-Dienen beschrieben. Die Patentschrift befaßt sich mit der Herstellung eines fein verteilten Mischpolymerisats, das als dünne Auftragschicht brauchbar ist. Eine Titantrichloridkatalysatorkomponente wird durch Reduktion von Titantrichlorid mit einer aluminiumorganischen Verbindung in Gegenwart eines kleinen Anteils eines  $\alpha$ -Olefins mit mindestens 6 Kohlenstoffatomen hergestellt. Jedoch führt der Einsatz dieser fein verteilten Titantrichloridkatalysatorkomponente zu außerordentlich feinkörnigen ungesättigten Mischpolymerisatteilchen.

Dieses bringt ein Ansteigen der Viskosität des Inhalts des Polymerisationsgefäßes mit sich. Dadurch treten Schwierigkeiten für die Ableitung der Polymerisationswärme auf. Die Gewinnung des erhaltenen ungesättigten Mischpolymerisats wird schwierig. Infolgedessen kann die Lehre dieser Patentschrift kaum in industriellem Maßstab zum Einsatz kommen.

Die US-PS 39 33 769 und 39 91 262 beziehen sich auf die Mischpolymerisation eines  $C_4$ - bis  $C_{12}$ - $\alpha$ -Olefins und von Ethylen-1,4-hexadien. Das erhaltene Mischpolymerisat ist gummiartig.

Als Beispiele von Mischpolymerisaten aus Ethylen und einem Dien sind die folgenden Mischpolymerivate bekannt:

(1) Mischpolymerivate von Ethylen und einem Dien mit Norbornengerüst, z.B. Ethylidennorbornen (im folgenden als ENB bezeichnet) sind aus der DE-PS 20 01 702 bekannt.

(2) Mischpolymerivate von Ethylen und einem kettenförmigen konjugierten Dien, z.B. Butadien, sind aus den JA-PS 16 783/1974, 16 784/1974 und 32 270/1975 bekannt.

Diese Mischpolymerivate sind insofern nachteilig, als die Einstellung des Molekulargewichts außerordentlich schwierig ist. Die Ausformbarkeit von Ethylen-ENB-Mischpolymerisaten ist gering; die Aktivität während der Polymerisation ist bemerkenswert niedrig. Außerdem besitzen die erhaltenen Mischpolymerivate eine sehr schlechte Wärmebeständigkeit und Wetterfestigkeit, weil die Mischpolymerivate eine C = C-Doppelbindung in der Hauptkette haben oder das tertiäre Kohlenstoffatom der Hauptkette in Allylstellung vorhanden ist (Ethylen-Butadien-Mischpolymerisat). Infolgedessen sind diese Mischpolymerivate für eine praktische Verwendung ungeeignet.

Im Hinblick auf die Wärmebeständigkeit und Wetterfestigkeit des Mischpolymerisats unter Berücksichtigung der Molekularstruktur ist es vorzuziehen, daß die C = C-Doppelbindung als eine Seitengruppe an die

030062/0676

BAD ORIGINAL

Hauptkette gebunden ist und daß gleichzeitig das tertiäre Kohlenstoffatom der Hauptkette nicht in Allylstellung vorliegt. Ein Beispiel eines Mischmonomeren für ein solches Mischpolymerisat ist ein 1,4-Dien. 1,4-Hexadien als verbreitetes Beispiel eines solchen 5 1,4-Dien setzt jedoch nicht nur die Polymerisationsaktivität eines Polymerisationskatalysators herab, sondern der Einsatz dieses Stoffes führt zu einem Mischpolymerisat, dessen Molekulargewicht starken Schwankungen unterliegt, wenn sich der Anteil des zugesetzten Wasserstoffs während der Polymerisation nur um einen geringen Betrag ändert. Deshalb ist der Einsatz dieses 1,4-Diens für die Herstellung 10 von Mischpolymerisaten in industriellem Maßstab nicht geeignet.

Zur Herstellung ungesättigter Mischpolymerivate durch Mischpolymerisation von  $\alpha$ -Olefinen und Polyenen in Gegenwart eines Ziegler-Natta-Katalysators ist es in industriellem Maßstab gebräuchlich, ein 15 sog. EPDM durch Mischpolymerisation von Ethylen, Propylen und einem nichtkonjugierten Dien in Gegenwart eines Ziegler-Natta-Katalysators unter Verwendung einer Vanadinverbindung als Übergangskomponente herzustellen; dieses EPDM ist ein Elastomer. Zur Herstellung des EPDM können unterschiedliche nichtkonjugierte Diene eingesetzt werden. 20 Beispiele solcher nichtkonjugierter Diene sind Diene mit einer cyclischen Struktur wie Norbornadien, Dicyclopentadien, Propenylnorbornen, Methylennorbornen und Ethyldennorbornen sowie lineare Diene wie 1,4-Heptadien, 1,5-Octadien, 1,6-Decadien und 1,9-Octadecadien.

Ein Ziegler-Natta-Katalysator unter Verwendung einer Vanadinverbindung als Übergangsmetallkomponente ist ein gebräuchlicher Katalysator für die Herstellung von EPDM. Ein Katalysator dieser Art ist jedoch deshalb nachteilig, weil das erhaltene Mischpolymerisat leicht gefärbt ist, wenn nur ein geringer Vanadinanteil in dem Mischpolymerisat zurückbleibt. Infolgedessen ist ein umfangreiches Verfahren zur 25 sorgfältigen Entfernung des Katalysatorrückstandes aus dem Mischpolymerisat nach Abschluß der Polymerisation unbedingt notwendig. Außerdem hat das erhaltene Mischpolymerisat nur eine geringe Stereospezifität. Die Polymerisationsaktivität nimmt im Laufe der Zeit merklich ab. Wenn andererseits ein Ziegler-Natta-Katalysator mit einer Titan- 30 verbindung als Übergangsmetallkomponente, der zur Herstellung von kristallinen und harzartigen Polyolefinen bekannt ist und mit großem Vorteil in industriellem Maßstab eingesetzt werden kann, für die 35 Mischpolymerisation von  $\alpha$ -Olefinen und den genannten Polyenen benutzt wird, treten andere Schwierigkeiten auf, wenn auch die genannten

030062/0676

BAD ORIGINAL

Schwierigkeiten beseitigt sind, die im Falle der Verwendung eines Vanadienkatalysators auftreten. Die Einstellung des Molekulargewichts des erhaltenen Mischpolymerisats durch Wasserstoff wird durch die Einwirkung der im System vorhandenen Polyene weitgehend behindert.

5 Aufgrund einer sehr geringen Änderung des Anteils des zugegebenen Wasserstoffs treten sehr starke Änderungen im Molekulargewicht des erhaltenen Mischpolymerisats auf, so daß die Einstellung des Molekulargewichts im praktischen Betrieb schwierig ist. Ein anderes mögliches Ergebnis liegt darin, daß die Polymerisationsaktivität merklich 10 herabgesetzt oder die stereospezifischen Eigenschaften des erhaltenen Mischpolymerisats merklich verringert sind.

Wenn zum Beispiel ein hochstereospezifischer Katalysator, der 15 (a) eine Feststoffkatalysatorkomponente aus den wesentlichen Bestandteilen Magnesiumchlorid, Titan-tetrachlorid und Ethylbenzoat, (b) Triethylaluminium und (c) Ethyl-p-toluoylat enthält, für die Mischpolymerisation von cis-1,4-Hexadien und Propylen benutzt wird, setzen nur 4 Volumenprozent cis-1,4-Hexadien, bezogen auf die Konzentration der Beschickung, was einem cis-1,4-Hexadieneinheitenanteil von 1,6 Molprozent in dem gebildeten Mischpolymerisat entspricht, die Katalysatoraktivität auf ein Zehntel gegenüber der Polymerisation von 20 Propylen allein herab. Die in siedendem n-Heptan unlösliche Ienge (I.I.) des erhaltenen Mischpolymerisats beträgt nur 65 % (Vergleichsversuch C2). Wenn die Mischpolymerisation von Ethylidennorbornen und 25 Ethylen in Gegenwart eines Katalysators erfolgt, der eine Feststoffkatalysatorkomponente im wesentlichen aus Magnesiumchlorid, Ethoxytitantrichlorid und Triethylaluminium umfaßt, wird die Einstellung des Molekulargewichts des erhaltenen Mischpolymerisats durch Wasserstoff vollständig unmöglich (Vergleichsversuch C4). Außerdem ist das erhaltene Mischpolymerisat sehr schwierig auszuformen.

30 Bekanntlich setzt die Gegenwart von Wasserstoff in einem  $\alpha$ -Olefinpolymerisationssystem unter Einfluß eines Ziegler-Natta-Katalysators das Molekulargewicht des erhaltenen Mischpolymerisats herab. Anscheinend ist das Verhalten von Wasserstoff als Hilfsstoff für die 35 Einstellung des Molekulargewichts bei der Herstellung kristalliner und harzartiger Polyolefine besonders auffallend. Vorausgesetzt, daß ein entsprechender Anteil Wasserstoff eingesetzt wird, hat Wasserstoff offenbar nur einen Einfluß auf das Molekulargewicht des erhaltenen Polymerisats, jedoch keinen merklichen Einfluß auf andere Kenngrößen des Polymerisats, wie die Stereospezifität, die Zusammen-

030062 / 0676

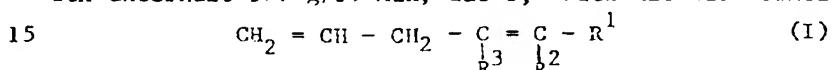
BAD ORIGINAL

setzung der Mischmonomeren bei der Mischpolymerisation und die Polymerisationsaktivität des Katalysators.

Wasserstoff ist jedoch, wie bereits ausgeführt, nicht vorteilhaft für ein 'Mischpolymerisationssystem, in dem nichtkonjugierte Diene gemeinsam mit einem Katalysator vorhanden sind, dessen Übergangsmetallkomponente eine Titanverbindung ist. Infolgedessen hat ein Titankatalysator einen viel geringeren praktischen Wert für das beschriebene Mischpolymerisationssystem.

Aufgabe der Erfindung ist die Behebung der genannten Schwierigkeiten.

Die Erfindung stellt ein Mischpolymerisat der eingangs genannten Art bereit. Das Mischpolymerisat hat einen Anteil des verzweigtketigen 1,4-Diens zwischen 0,01 und 30 Molprozent und einen Schmelzindex unterhalb 500 g/10 min; das 1,4-Dien hat die Formel



mit  $R^1$  als Alkylrest mit mindestens 8 Kohlenstoffatomen und  $R^2$  und  $R^3$  als Wasserstoffatom oder Alkylrest mit mindestens 8 Kohlenstoffatomen, wobei mindestens  $R^2$  oder  $R^3$  von Wasserstoff verschieden ist.

20 Nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird das Mischpolymerisat durch Mischpolymerisation der beiden Monomeren in Gegenwart eines Ziegler-Natta-Katalysators durchgeführt, dessen Übergangsmetallverbindung eine halogenhaltige Verbindung oder eine entsprechende Zusammensetzung ist.

25 Das ungesättigte Mischpolymerisat nach der Erfindung enthält  
eine unabhängige, isolierte C = C-Bindung, die aus einem speziellen  
verzweigtkettigen 1,4-Dien abgeleitet ist. Durch Einführung des  
1,4-Dienrestes selbst und seiner isolierten C = C-Bindung lassen sich  
die Nachteile von Polyethylen oder Polypropylen ausschalten, ohne daß  
30 ein nachteiliger Einfluß auf die erwünschten Eigenschaften von Poly-  
ethylen oder Polypropylen vorhanden ist.

Die Gegenwart einer mischmonomeren Einheit und ein Anstieg des mischmonomeren Anteils in den Ethylenmischpolymerisaten und Propylenmischpolymerisaten beeinträchtigt normalerweise die erwünschten Eigen-  
schaften von Homopolyethylen oder Polypropylen. Im Hinblick darauf ist es außerordentlich unerwartet, daß die Ethylen- und Propylenmischpolymerivate nach der Erfindung die genannten Wirkungen zeigen.

Nach einem bevorzugten Ausführungsbeispiel der Erfindung wird das Mischpolymerisat durch Mischpolymerisation in Gegenwart eines

030062 / 0678

BAD ORIGINAL

3021273

Ziegler-Natta-Katalysators auf Titangrundlage und in Gegenwart von Wasserstoff hergestellt. Unter diesen Mischpolymerisationsbedingungen zeigt Wasserstoff die nachstehenden Wirkungen.

i) Das Molekulargewicht des erhaltenen Mischpolymerisats kann durch Wasserstoff leicht und freiwillig eingestellt werden. Dieses ist im Hinblick darauf unerwartet, daß bei Einsatz eines cyclischen Diens, z.B. Ethylennorbornen als Mischmonomeres, die Steuerung des Molekulargewichts im wesentlichen unmöglich ist (siehe Vergleichsversuchs C4).

10 ii) Durch Zusatz von Wasserstoff während der Polymerisation wird die katalytische Aktivität merklich gesteigert.

15 iii) Die Herabsetzung der Polymerisationsaktivität durch Zusatz eines verzweigtketigen 1,4-Diens der Formel (I) ist gering. Wenn außerdem dieses spezielle Dien als Mischmonomeres eingesetzt wird, wird die katalytische Aktivität im Vergleich zu einem fehlenden Zusatz von Wasserstoff gesteigert. In manchen Fällen erreicht die katalytische Aktivität einen mehrfach höheren Wert als ohne Zusatz von Wasserstoff.

20 iv) Wenn eine stereospezifische Mischpolymerisation von Propylen durchgeführt wird, ist die Herabsetzung des isotaktischen Index I.I. klein. Infolgedessen ist auch die Zunahme des löslichen Mischpolymerisats gering.

25 v) Wenn eine Aufschlämmpolymerisation durchgeführt wird, zeigt sich eine geringe Herabsetzung der Schüttdichte des erhaltenen Mischpolymerisats. Infolgedessen kann die Mischpolymerisation unter Einstellung einer hohen Konzentration in der Aufschlämmung durchgeführt werden. Dieses bedeutet eine hohe Produktivität und erleichtert die Handhabung des erhaltenen Mischpolymerisats.

Bei der stereospezifischen Mischpolymerisation eines  $\alpha$ -Olefins, 30 z.B. Propylen in der Aufschlämung, wird normalerweise der I.I. des erhaltenen Mischpolymerisats in dem Maße herabgesetzt, wie der Anteil von Ethylen, Buten-1, Hexen-1 oder 4-Methyl-1-penten ansteigt. Die Löslichkeit des Mischpolymerisats in einem Lösungsmittel steigt an. Gleichzeitig zeigt sich eine Herabsetzung der Schüttdichte des Mischpolymerisats, so daß die Viskosität des Polymerisationssystems ansteigt und der Betrieb einer industriellen Anlage erschwert wird. Dadurch wird die Produktivität notwendigerweise kleiner. Demzufolge ist es in hohem Maße überraschend, daß bei Einsatz eines verzweigtketigen 1,4-Diens der Formel (I) als Mischmonomeres bei der stereospezifischen

030062/0676

BAD ORIGINAL

fischen Mischpolymerisation die Zunahme des in einem Lösungsmittel löslichen Polymerisats bei der Aufschlammpolymerisation merklich kleiner ist. Es tritt auch nur eine geringe Verringerung der Schüttichtheit des erhaltenen Mischpolymerisats ein. Diese Vorteile und Kennzeichen konnten aus den bekannten Ergebnissen nicht abgeleitet werden.

In den Zeichnungen stellen dar:

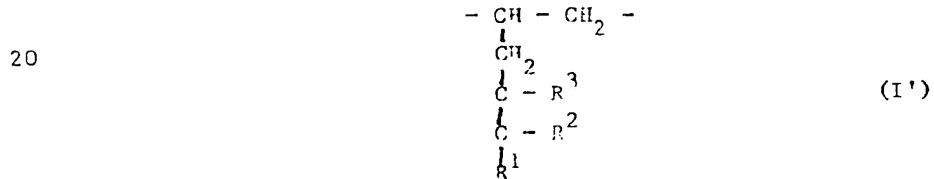
Fig. 1 Kennlinien für das Beispiel C1 und den Vergleichsversuch C1 sowie

10 Fig. 2 Kennlinien für das Beispiel C3 und den Vergleichsversuch C3.

#### Einzelbeschreibung der Erfindung

##### 1. Definition des Mischpolymerisats nach der Erfindung

Das ungesättigte Mischpolymerisat nach der Erfindung hat eine Struktur, in der Ethyleneinheiten, Propyleneinheiten oder 4-Methyl-1-penteneinheiten und Mischmonomereneinheiten der Formel (I'), die aus einem verzweigtkettigen 1,4-Dien der Formel (I) abgeleitet ist, statistisch verteilt vorliegen.



Der Anteil der Mischmonomereneinheiten (I') innerhalb des Propylenen oder 4-Methyl-1-pentenmischpolymerisats beträgt 30 Molprozent oder weniger, vorzugsweise zwischen 0,01 und 20 Molprozent, ganz besonders bevorzugt zwischen 0,05 und 10 Molprozent. Der Rest umfaßt im wesentlichen Propyleneinheiten oder 4-Methyl-1-penteneinheiten. Der Anteil der Mischmonomereneinheiten (I') innerhalb des Ethylenmischpolymerisats beträgt 30 Molprozent oder weniger, vorzugsweise 0,01 bis 20 Molprozent, ganz besonders bevorzugt 0,05 bis 15 Molprozent, bzw. in speziellen Fällen 0,1 bis 10 Molprozent. Der Rest umfaßt im wesentlichen Ethyleneinheiten. Das Mischpolymerisat hat ein Molekulargewicht entsprechend einem Schmelzindex von 500 g/10 min oder weniger, vorzugsweise zwischen 0,001 und 200 g/10 min, ganz besonders bevorzugt zwischen 0,01 und 100 g/10 min. Die Messung erfolgt jeweils nach ASTM D1238.

Der Ausdruck "statistisches Mischpolymerisat" bedeutet ein Mischpolymerisat, worin die Verteilung einer verzweigtkettigen

030062/0676

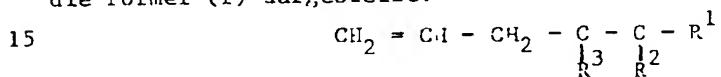
BAD ORIGINAL

1,4-Dieneeinheit (I') innerhalb eines Mischpolymerisatmoleküls oder zwischen Mischpolymerisatmolekülen in abgestufter Form vorliegt, und außerdem ein Mischpolymerisat, in dem Ethylenenheiten, Propyleneinheiten oder 4-Methyl-1-penteneinheiten und verzweigtkettige 1,4-Dien-5-einheiten (I') völlig unregelmäßig verteilt sind.

Das Mischpolymerisat nach der Erfindung ist thermoplastisch und im wesentlichen harzartig. Die Kennzeichnung "im wesentlichen harzartig" bezieht sich auf einen Zustand entsprechend einem Anfangsmodul von 5000 bis 1000000 N/cm<sup>2</sup>, vorzugsweise 10000 bis 800000 N/cm<sup>2</sup>, ganz besonders bevorzugt 25000 bis 500000 N/cm<sup>2</sup>.

2. Verzweigtkettiges 1,4-Dien

Das verzweigtkettige 1,4-Dien, das zusammen mit Ethylen, Propylen oder 4-Methyl-1-penten ein Mischpolymerisat bildet, wird durch die Formel (I) dargestellt:



mit R<sup>1</sup> als Alkylrest mit mindestens 2 Kohlenstoffatomen und R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> als Wasserstoffatom oder Alkylrest mit mindestens 8 Kohlenstoffatomen, wobei mindestens R<sup>2</sup> oder R<sup>3</sup> von Wasserstoff verschieden ist.

20            Beispiele solcher verzweigtkettiger 1,4-Diene sind 4-Methyl-1,4-hexadien, 5-Methyl-1,4-hexadien, 4-Ethyl-1,4-hexadien, 4,5-Dimethyl-1,4-hexadien, 4-Methyl-1,4-heptadien, 4-Ethyl-1,4-heptadien, 5-Methyl-1,4-heptadien, 4-Ethyl-1,4-octadien, 5-Methyl-1,4-octadien, 4-n-Propyl-1,4-decadien. Unter diesen Verbindungen zieht man 4-Methyl-25 1,4-hexadien und 5-Methyl-1,4-hexadien vor.

Diese verzweigtkettigen 1,4-Diene können einzeln oder als Gemische eingesetzt werden. Insbesondere ist ein Gemisch von 4-Methyl-1,4-hexadien und 5-Methyl-1,4-hexadien in einem Verhältnis zwischen 95 : 5 und 5 : 95 geeignet.

30            Vorzugsweise werden diese verzweigtkettigen 1,4-Diene vor der Polymerisation mit Aluminiumoxid behandelt. Für diese Behandlung kann jedes geeignete Aluminiumoxid eingesetzt werden. Vorzuziehen ist ein poröses aktives Aluminiumoxid mit einer spezifischen Oberfläche von mindestens 50 m<sup>2</sup>/g, insbesondere zwischen 100 und 500 m<sup>2</sup>/g. Als aktivierte Aluminiumoxid kennt man verschiedene Kristallformen jeweils in Abhängigkeit von dem Herstellungsverfahren, z.B.  $\chi$ -Form,  $\gamma$ -Form und  $\delta$ -Form; die  $\chi$ -Form ist vorzuziehen, weil diese leicht verfüzbar ist.

Unter diesen aktiven Aluminiumoxiden sind solche, die sauer, neutral und basisch sind. Vorzuziehen sind neutrale und basische

030062/0676

BAD ORIGINAL

aktive Aluminiumoxide. In Abhängigkeit von den Behandlungsbedingungen müssen stark saure aktive Aluminiumoxide vorsichtig eingesetzt werden, da das verzweigtkettige 1,4-Dien in manchen Fällen eine kationische Polymerisation oder eine Oligomerisation erleiden kann.

5 Ein aktives Aluminiumoxid kann in Abhängigkeit von dem Herstellungsverfahren einen kleinen Anteil, normalerweise 5 % oder weniger, Verunreinigungen enthalten, z.B. Natriumoxid und Eisenoxid. Diese sind solange zulässig, als das verzweigtkettige 1,4-Dien nicht mit diesen Verbindungen reagiert.

10 Aktive Aluminiumoxide sind in unterschiedlicher Form handelsüblich, z.B. in Pulverform mit einer Teilchengröße entsprechend 300 Maschenweiten, in Kugelform oder in Zylinderform mit Korndurchmessern zwischen 1 und 10 mm. Alle diesen aktiven Aluminiumoxide können im Rahmen der Erfindung eingesetzt werden.

15 Es gibt keine Einschränkung der Behandlung des Aluminiumoxids, solange die Behandlung mit dem Ziel der Behandlung übereinstimmt. Normalerweise wird das jeweilige Aluminiumoxid in eine Säule gepackt. Das verzweigtkettige 1,4-Dien wird in einem Schutzgasstrom, z.B. in einem Stickstoffstrom oder Argonstrom durch die Säule geleitet. Somit kann die Behandlung mit guter Wirksamkeit durchgeführt werden. In diesem Fall wird es schwierig, einen gewünschten Behandlungseffekt zu erhalten, wenn das Verhältnis vom Durchmesser zur Länge der Säule außerordentlich groß ist. Es zeigt sich die Tendenz, daß die Wirksamkeit der Behandlung mit Abnahme dieses Verhältnisses zunimmt. Ein 25 übermäßig kleines Verhältnis führt jedoch zu einem Anstieg des Druckverlustes, so daß der Wirkungsgrad der Apparatur schlecht wird. Dieses bedeutet andererseits nicht eine entsprechende Steigerung der Wirksamkeit der Behandlung. Infolgedessen wird dieses Verhältnis von Säulendurchmesser zu Säulenhöhe normalerweise zwischen 0,001 und 5, 30 vorzugsweise zwischen 0,005 und 1, ganz besonders bevorzugt zwischen 0,01 und 0,5 ausgewählt.

Es hat sich gezeigt, daß die Wirksamkeit der Behandlung gering ist, wenn die Strömungsgeschwindigkeit des verzweigtkettigen 1,4-Diens durch die Säule ungewöhnlich groß ist, und daß die Behandlung eine lange Zeittdauer erfordert und unwirksam wird, wenn diese Strömungsgeschwindigkeit übermäßig klein ist. Diese Strömungsgeschwindigkeit ist normalerweise zwischen 0,01 und 1000 cm/min, vorzugsweise zwischen 0,1 und 500 cm/min, ganz besonders bevorzugt zwischen 0,5 und 100 cm/min. Wenn die Behandlungstemperatur zu hoch ist, nimmt die

030062/0676

BAD ORIGINAL

Wirksamkeit der Behandlung ab. Die Behandlungstemperatur liegt normalerweise zwischen -100 und +100° C, vorzugsweise zwischen -50 und +70° C, ganz besonders bevorzugt zwischen -30 und +50° C.

Ein Aluminiumoxid, das mit Verunreinigungen gesättigt ist, bringt einen nachteiligen Einfluß für die Polymerisationswirksamkeit. Deshalb wird dasselbe zunächst von flüssigen Bestandteilen befreit, dann mit einem Alkohol, Aceton, Wasser, einschließlich Dampf, oder dergleichen gewaschen und dann in einem Luftstrom oder Schutzgasstrom bei einer Temperatur zwischen 100 und 1000° C, vorzugsweise zwischen 100 und 900° C, ganz besonders bevorzugt zwischen 250 und 300° C gebrannt, damit man die Absorptionseigenschaften wieder erhält.

Als Ergebnis dieser Aluminiumoxidbehandlung des verzweigtketten 1,4-Diens, kann die Mischpolymerisation mit dem  $\alpha$ -Olefin unter hoher Aktivität und insbesondere unter guter Reproduzierbarkeit 15 durchgeführt werden.

### 3. Herstellung des Mischpolymerisates nach der Erfindung

Das ungesättigte Mischpolymerisat nach der Erfindung kann normalerweise unter Einsatz eines Ziegler-Natta-Katalysators für die Polymerisation von Ethylen oder für die stereospezifische Polymerisation von Propylen oder 4-Methyl-1-penten durchgeführt werden. Dieser Katalysator kennzeichnet sich durch die Vereinigung einer halogenhaltigen Titanverbindung oder einer entsprechenden Zusammensetzung als Übergangsmetallkomponente und einer reduzierenden Komponente.

Beispiele solcher Ziegler-Natta-Katalysatoren sind Kombinationen, die hauptsächlich aus Titantrichlorid und einer entsprechenden Zusammensetzung und einer aluminiumorganischen Verbindung bestehen, und Kombinationen, die im wesentlichen aus einer Titanträgerkatalysatorkomponente und einer aluminiumorganischen Verbindung bestehen.

#### 1) Übergangsmetallkomponente

Beispiele für eine Titantrichloridzusammensetzung sind (a) eine Zusammensetzung, die durch Reduktion von Titantetrachlorid mit metallischem Aluminium und dann durch Röschpulverisierung des reduzierten Titantetrachlorid zusammen mit einem Elektronendonator, z.B. einem armotischen Carbonsäureester oder einem  $\alpha$ , $\beta$ -ungesättigtem Carbonsäureester erhalten ist, (b) eine Zusammensetzung die durch Reduktion von Titantetrachlorid mit einer aluminiumorganischen Verbindung und Behandlung des Reduktionsproduktes mit einem Äther und danach mit Titantetrachlorid oder einer Lewissäure erhalten ist, und (c) eine Zusammensetzung, die durch Ausfällung aus flüssigem Titantrichlorid

030062/0675

in Gegenwart eines Äthers erhalten ist.

Als Beispiel für eine Titanträgerkatalysatorkomponente wird eine Titanträgerkomponente genannt, die aus einem Träger insbesondere einer Magnesiumverbinding und einer Komponente hergestellt ist, die 5 als wesentliche Bestandteile einen Elektronendonator und eine halogenhaltige Titanverbindung wie Titantetrachlorid, Titantetrabromid, n-Butoxytitantrichlorid, Ethoxytitantrichlorid, Di-n-butoxytitan- dichlorid, Trimethylsiloxytitantrichlorid, Titantrichlorid und Titan- dichlorid enthält, vorzugsweise Titantetrachlorid und Alkoxytitantri- 10 chloride.

Beispiele für Elektronendonatoren sind (i) Carbonsäureester, z.B. nieder-Alkylester mit etwa 1 bis 6 Kohlenstoffatomen von gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Carbonsäuren mit etwa 2 bis 20, vorzugsweise 2 bis 8 Kohlenstoffatome oder von aromatischen 15 Carbonsäuren mit etwa 7 bis 12, vorzugsweise 7 bis 10 Kohlenstoffatomen, z.B. Methylmethacrylat, Ethylbenzoat, Ethyltoluoylat und Ethylanisat, (ii) Äther wie Diethyläther, Di-i-amyläther, Dibutyläther und Tetrahydrofuran, (iii) Phosphine, z.B. Triethylphosphin und Triphenylphosphin, (iv) Phosphorsäureamide, z.B. Hexamethylphosphorsäureamid, 20 (v) Amine, z.B. Triethylamin, Triphenylamin, Pyridin und N,N-Dimethylamin, (vi) Phosphate, z.B. Triethylphosphat und Triphenylphosphat, (vii) Phosphite, z.B. Triethylphosphit und Triphenylphosphit, (viii) Aminoxide, z.B. Triethylaminoxid und Triphenylaminoxid, (ix) 1- bis 4-wertige C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub> Alkohole, vorzugsweise 1-wertige C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkohole, z.B. Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Hexanol, Octanol 25 oder C<sub>6</sub>- bis C<sub>10</sub>-Phenolverbindungen, z.B. Phenol und Cresol, (x) Aldehyde, z.B. Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, Benzaldehyd und Methylbenzaldehyd, (xi) Ketone, z.B. Aceton, Methylethylketon, Acetophenon und Benzophenon, (xii) Carbonsäurehalogenide, z.B. Acetylchlorid, Benzoylchlorid und Toluoylchlorid, (xiii) Amide, z.B. Acetamid, N,N-Dimethylformamid und N,N-Dimethylbenzamid.

Unter diesen Verbindungen werden Carbonsäureester und Alkohole für die Mischpolymerisation von Ethylen vorgezogen. Für die Mischpolymerisation von Propylen und 4-Methyl-1-hexen zieht man Carbonsäureester, insbesondere aromatische Carbonsäureester unter den genannten Verbündungen vor.

Einzelbeispiele einer bevorzugten Titanträgerkatalysatorkomponente sind:

(1) Ein Feststoffpulverkatalysator, erhalten durch Mischpulveri-

030062/0676

BAD ORIGINAL

- sierung, einer Magnesiumverbindung, wie Magnesiumchlorid und eines Elektronendonators, wie eines aromatischen Carbonsäureesters oder durch Reaktion dieser Verbindungen in Gegenwart oder Abwesenheit eines inerten Lösungsmittels und anschließende Mischpulverisierung des erhaltenen Produkts zusammen mit einer Titanverbindung oder erhalten durch Suspendieren des erhaltenen Produkts und einer Titanverbindung in Gegenwart oder in Abwesenheit eines inerten Lösungsmittels;
- (2) Ein Feststoffpulver, erhalten durch Reaktion (a) eines Reaktionsprodukts einer Titanverbindung und eines Elektronendonators mit (b) einer Magnesiumverbindung durch Mischpulverisierung dieser Verbindungen;
- (3) Ein Feststoffpulver, erhalten durch Reaktion einer Magnesiumverbindung, eines Elektronendonators und einer Titanverbindung gemeinsam durch gleichzeitige Mischpulverisierung dieser Verbindungen;
- (4) Ein Produkt, erhalten durch Aufziehen von Titantetrachlorid auf ein mischpulverisiertes Produkt eines festen Reaktionsprodukts (Träger (I)) von Magnesiumhydroxychlorid und Ethylaluminumdichlorid und eines aromatischen Carbonsäureesters;
- (5) Ein Produkt, erhalten durch Mischpulverisierung des Trägers (I) und eines Komplexes eines aromatischen Carbonsäureesters und von Titantetrachlorid;
- (6) Ein Produkt, erhalten durch Behandlung des mischpulverisierten Produkts gemäß (5) in einem Halogenkohlenwasserstoff mit einem Halogenid, z.B. einem Halogen, einer Interhalogenverbindung, Schwefelmonochlorid, Schwefeldichlorid oder Phosphorpentachlorid;
- (7) Ein Produkt, erhalten durch Behandlung eines mischpulverisierten Produkts des Trägers (I) und eines aromatischen Alkyhalogenids mit Titantetrachlorid und Äther oder einer Alkoxyverbindung;
- (8) Ein Produkt, erhalten durch Behandlung eines mischpulverisierten Produkts des Trägers (I) und eines Alkoxy silans mit Titantetrachlorid und Phosphaten oder Phosphiten;
- (9) Ein Produkt, erhalten durch Behandlung eines Feststoffprodukts (Träger (II)), erhalten durch Reaktion des Trägers mit der Siloxanverbindung anstelle des Trägers (I) nach einer Arbeitsweise gemäß (4) bis (8);
- (10) Ein Produkt, erhalten durch Einsatz im wesentlichen von wasserfreiem Magnesiumchlorid (Träger (III)) anstelle des Trägers (I) nach einer Arbeitsweise gemäß (4) bis (8);
- (11) Ein Produkt, erhalten durch Zusatz eines Halogenids, wie

030062/0676

BAD ORIGINAL

- Sfliciumtetrachlorid, Aluminiumtrichlorid, Phosphorpentachlorid, Antimontrichlorid und Telluriumtetrachlorid während der Mischpulverisierung nach einer Arbeitsweise gemäß (4) bis (10);
- (12) Ein Produkt, erhalten durch Zusatz einer Siloxyaluminumverbindung, wie Trimethylsiloxydichlorid während der Mischpulverisierung nach einer Arbeitsweise gemäß (4) bis (10);
- (13) Ein Produkt, erhalten durch Zusatz einer Siloxanverbindung während der Mischpulverisierung nach einer Arbeitsweise gemäß (4) bis (10);
- 10 (14) Ein Feststoff, erhalten durch Umsetzen des Reaktionsprodukts einer Grignardverbindung und einer Verbindung enthaltend eine Si-H-Bindung, Alkohole oder Phenole sowie Siloxane mit einer Verbindung enthaltend eine Si-Halogen-Bindung durch Umsetzen des erhaltenen Feststoffes (Träger (IV)) mit Titantetrachlorid und schließlich durch 15 Umsetzen des erhaltenen Produkts mit einem Carbonsäureester;
- (15) Ein Feststoffpulver erhalten durch Behandlung eines Reaktionsproduktes von Magnesiumoxychlorid und Ethylaluminumdichlorid mit einem Polysiloxan und Umsetzen des erhaltenen Produktes mit einem Alkohol und Diethylaluminumchlorid in der genannten Reihenfolge und 20 schließlich durch Umsetzen des erhaltenen Produktes mit Titantetra-chlorid.
- (16) Ein Feststoffpulver erhalten durch Umsetzen von in einer Kugelmühle pulversiertem Magnesiumchlorid mit einem Alkyltitanat und dann Umsetzen des erhaltenen Produktes mit Titantetrachlorid und 25 Methylwasserstoffpolysiloxan.
- (17) Ein Feststoffpulver erhalten durch Behandlung eines misch-pulverisierten Produktes von Magnesiumchlorid und Ethoxytrichlortitan mit Jodtrichlorid in einem Halogenkohlenwasserstoff.
- (18) Ein Feststoffpulver erhalten unter Verwendung von Magnesium-chlorid in der Arbeitsweise nach (15) anstelle einer Verbindung, die 30 erhalten ist durch Behandlung eines Reaktionsproduktes von Magnesi-umoxychlorid und Ethylaluminumdichlorid mit einem Polysiloxan.
- (19) Ein Feststoffpulver erhalten durch Einsatz eines Reaktions-produktes von Magnesiumoxychlorid und Ethylaluminumdichlorid in der 35 Arbeitsweise nach (16) anstelle von Magnesiumchlorid.
- Die unter (1) bis (3) und (15) bis (19) beschriebenen Produkte sind für die Mischpolymerisation von Ethylen geeignet; die unter (1) bis (14) beschriebenen Produkte, insbesondere Titanträgerkatalysator-komponenten nach (9), (10), (11), (12) und (13) sind für die Misch-

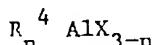
030062/0676

polymerisation von Propylen oder 4-Ethyl-1-penten bevorzugt.

Die genannten Übergangsmetallkomponenten (die Titantrichloridzusammensetzung und auch die Titanträgerkatalysatorkomponente) haben normalerweise eine mittlere Teilchengröße zwischen 1 und 100  $\mu\text{m}$ .

### 5 2) Reduzierende Komponente

Als metallorganische Verbindung oder Hydrid eines Metalls der I- bis III-Gruppe des Periodensystems, die die andere Komponente des Ziegler-Natta-Katalysators bildet, werden Verbindungen der III-Gruppe insbesondere Aluminiumverbindungen benutzt. Die aluminiumorganischen Verbindungen werden durch folgende Formel dargestellt:



mit  $R^4$  als  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Kohlenwasserstoffrest, X als Wasserstoff- oder Halogenatom, als  $C_1$ - bis  $C_{15}$ -Alkoxyrest als Aryloxyrest oder als Siloxyrest, n als einer ganzen Zahl größer als 0 aber nicht größer als 3 ( $0 < n \leq 3$ ).

Beispiele für aluminiumorganische Verbindungen sind (a) Trialkylaluminiumverbindungen wie Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisobutylaluminium, Triisoprenylaluminium und Tri-n-hexylaluminium; (b) Dialkylaluminiumhalogenide wie Diethylaluminiumchlorid, Diisobutylaluminiumchlorid und Di-n-propylaluminiumchlorid; (c) Dialkylaluminiumhydride wie Diethylaluminiumhydrid und Diisobutylaluminiumhydrid; (d) Alkylaluminiumsesquihalogenide wie Methylaluminiumsesquichlorid, Ethylaluminiumsesquichlorid und n-Propylaluminiumsesquichlorid; (e) Alkylaluminiumdihalogenide wie Methylaluminiumdichlorid, Ethylaluminiumdichlorid und Isopropylaluminiumdichlorid; (f) Dialkylaluminiumalkoxide oder -aryloxide wie Diethylaluminiummethoxid und Diethylaluminium-(2,6-di-tert-butyl)-phenoxid und (g) Dialkylaluminiumsiloxide wie Diethylaluminiumtrimethylsiloxid. Reaktionsprodukte dieser aluminiumorganischen Verbindungen mit Wasser oder Aminen können eingesetzt werden. Diese aluminiumorganischen Verbindungen können einzeln oder als Gemische benutzt werden. Unter diesen Verbindungen wird Trialkylaluminium- oder Dialkylaluminiumhydrid vorgezogen.

### 3) Dritte Katalysatorkomponente

Zusätzlich zu der Übergangsmetallkomponente und der reduzierenden Komponente werden als dritte Katalysatorkomponente verschiedene Zusätze eingesetzt, um dadurch z.B. die Stereospezifität des erhaltenen Mischpolymerisates zu steigern. Als dritte Komponente werden normalerweise Elektronendonatoren und Jodide eingesetzt. Beispiele

030062/0676

BAD ORIGINAL

für Elektronendonatoren sind (a) Carbonsäureester wie Methylmethacrylat, Ethylbenzoat, Ethyltoluoylat und Ethylanisat; (b) Sulfide wie Diethysulfid und Dibutylsulfid; (c) Äther wie Diethyläther, Dibutyläther und Tetrahydrofuran; (d) cyclische Polyene wie Cycloheptatrien, 5 Cyclopentadien und Cyclooctatrien; (e) Phosphine wie Triethylphosphin und Triphenylphosphin; (f) Phosphinoxide wie Triethylphosphinoxid und Triphenylphosphinoxid; (g) Phosphoramido wie Hexamethylphosphoramide; (h) Amine wie Triethylamin, Triphenylamin, Pyridin und N,N-Dimethylanilin; (i) antimonorganische Verbindungen wie Triethyl-10 antimon und Triphenylantimon; (j) Phosphate wie Triethylphosphat und Triphenylphosphat; (k) Phosphite wie Triethylphosphit und Triphenylphosphit und (l) Aminoxide wie Triethylaminoxid und Triphenylamin-oxid. Unter diesen aromatischen Carbonsäureestern sind Ethylbenzoat, Ethyltoluoylat und Ethylanisat vorzuziehen.

#### 15 4) Polymerisationsbedingungen

Die Polymerisationsbedingungen können den bekannten Bedingungen für die Homopolymerisation von Ethylen, Propylen oder 4-Methyl-1-penten oder für die Mischpolymerisation von Ethylen oder Propylen mit einem anderen  $\alpha$ -Olefin in Gegenwart eines Ziegler-Natta-Katalysators 20 entsprechen. Die Polymerisationstemperatur liegt zwischen 0 und 200°C, vorzugsweise zwischen Zimmertemperatur und 150°C. Der Polymerisationsdruck liegt zwischen Normaldruck und 100 bar, vorzugsweise zwischen Normaldruck und 50 bar.

Es ist überraschend, daß die Einstellung des Molekulargewichtes 25 durch Wasserstoff weit leichter als in dem Fall möglich ist, wo Ethyldennorbornen oder 1,4-Hexadien als Mischmonomeres benutzt wird, wie noch im Einzelnen erläutert wird.

Damit man ein statistisches Mischpolymerisat erhält, müssen 30 beide Monomeren während der Polymerisation vorhanden sein. Jedoch braucht das Mengenverhältnis der beiden Monomeren während der Polymerisation nicht konstant bleiben. Wenn z.B. ein Mischpolymerisat hergestellt werden soll, in dem die Verteilung der verzweigtkettigen 1,4-Dieneinheiten (I') in einem Mischpolymerisatmolekül oder zwischen 35 Mischpolymerisatmolekülen in einem abgestuften Zustand vorgesehen ist, kann das gegenseitige Mengenverhältnis von Ethylen, Propylen oder 4-Methyl-1-penten zu dem verzweigtkettigen 1,4-Dien innerhalb des Polymerisationssystems mit ablaufender Zeit geändert werden.

Wenn bei der statistischen Mischpolymerisation von Propylen und einem verzweigtkettigen 1,4-Dien der Formel (I) die Mischpolymerisa-

030062/0676

BAD ORIGINAL

tion durch gegenseitige Einwirkung von Propylen und dem verzweigtket-  
tigen 1,4-Dien von Anfang an erfolgt, gibt es Fälle in denen mit  
Zunahme des Mischmonomerenanteils innerhalb des Mischpolymerisates  
der Schmelzpunkt ( $T_m$ ) des Mischpolymerisates beträchtigt erniedrigt  
wird, die Schüttdichte sich verringert oder der Abfall der Polymerisa-  
tionsaktivität im Verlauf der Zeit sich plötzlich bemerkbar macht.

Demzufolge ist es im Rahmen der Erfindung vorzuziehen, zunächst  
eine Vorpolymerisation von Propylen allein unter Temperaturbedingun-  
gen zwischen 0 und 10°C, vorzugsweise zwischen 5 und 70°C, einem  
Propylendruck zwischen Normaldruck und 20 bar, vorzugsweise zwischen  
Normaldruck und 10 bar und einer Polymerisationsdauer zwischen 30 sec  
und 60 min, vorzugsweise zwischen 1 und 30 min vorzusehen. Darauf  
wird das verzweigtkettige 1,4-Dien nach der Formel (I) unter Druck  
eingeleitet und es erfolgt eine statistische Mischpolymerisation von  
Propylen und dem verzweigtkettigen 1,4-Dien der Formel (I) unter den  
Bedingungen einer Polymerisationstemperatur von 0 bis 200°C, vorzugs-  
weise zwischen 10 und 150°C und einem Druck zwischen Normaldruck und  
100 bar, vorzugsweise zwischen Normaldruck und 50 bar.

Es ist wichtig, daß das Verhältnis des in der Vorpolymerisations-  
stufe gebildeten Propylenhomopolymerisates innerhalb des gesamten  
Polymerisats so eingestellt ist, daß in der DSC-Kurve keine Spitze  
auftritt, die auf dem Propylenhomopolymerisat beruht. Deshalb wird  
dieses Verhältnis normalerweise zwischen 0,005 und 10 Gewichtspro-  
zent, vorzugsweise zwischen 0,25 und 3 Gewichtsprozent eingestellt.

Das Polymerisationsverfahren ist nicht besonders kritisch. Die  
Polymerisation kann z.B. als Aufschlämmpolymerisation oder als Lö-  
sungspolymerisation in einem inerten Lösungsmittel, als lösungsmittel-  
freie Polymerisation in flüssiger Phase (Mischpolymerisation von  
Propylen oder 4-Methyl-1-penten), wobei die Polymerisation in flüssi-  
gem 1,4-Dien (I) und flüssigem Propylen oder flüssigem 4-Methyl-1-pen-  
ten als Reaktionsmedium im wesentlichen ohne anderes flüssiges Medium  
durchgeführt wird, oder als Gasphasenpolymerisation durchgeführt  
werden, wobei die Polymerisation ohne flüssiges Medium durchgeführt  
wird, indem die Monomeren im wesentlichen in gasförmigem Zustand  
gehalten werden.

Wenn die Mischpolymerisation nach einem Aufschlämmbverfahren  
durchgeführt wird, lassen sich entsprechend dem Einsatz des speziel-  
len Mischmonomeren die nachstehenden Vorteile erzielen.

Wenn Propylen und das verzweigtkettige 1,4-Dien (I) in Aufschläm-

030062/0676

BAD ORIGINAL

mung in Gegenwart eines stereospezifischen Ziegler-Natta-Katalysators mischpolymerisiert werden, tritt normalerweise keine Verringerung der Schüttdichte des erhaltenen Mischpolymerisates auf, und nur ein kleiner Anteil des Polymerisates ist in einem Kohlenwasserstoff (z.B. 5 Heptan) löslich, der als Lösungsmittel benutzt wird, so daß die Eigenschaften der Aufschlämmpolymerisation ausgezeichnet sind. Wenn infolgedessen das Aufschlämmpolymerisationsverfahren angewandt wird, ist die Verringerung der Produktivität, die mit der Mischpolymerisation einhergeht, klein und das Herstellungsverfahren ist einfach.

10 Diese Vorteile sind ein wesentliches Merkmal bei der Herstellung der Mischpolymerivate nach der Erfindung.

5) Zusatz von Wasserstoff während der Polymerisation

Wenn Ethylen oder Propylen mit dem Dien nach Formel (I) in Gegenwart eines Ziegler-Natta-Katalysators, dessen Übergangsmetallkomponente eine halogenierte Titanverbindung oder eine Zusammensetzung derselben ist, mischpolymerisiert werden, lassen sich die obengenannten Wirkungen erzielen, wenn Wasserstoff in den Polymerisationssystem vorhanden ist.

Wenn ein  $\alpha$ -Olefin mit einem Dien mischpolymerisiert wird, ist 20 der Zusatz von Wasserstoff an sich bekannt. Der Zusatz von Wasserstoff zu dem Mischpolymerisationssystem nach der Erfindung erfolgt nach einer herkömmlichen Arbeitsweise und anderen Arbeitsweisen, die für diesen Zweck geeignet sind. Normalerweise wird die erforderliche Menge Wasserstoff in einem Gesamtanteil zu Beginn der Polymerisation 25 zugesetzt, oder sie wird in einzelnen Teilen während einer bestimmten Zeitdauer zugegeben.

Der Anteil des zugesetzten Wasserstoffs hängt sehr stark von der Art des  $\alpha$ -Olefins und des verzweigtkettigen 1,4-Diens ab, ferner von der Art des Polymerisationskatalysators und dem Polymerisationsbedingungen (Temperatur, Druck, Mengenverhältnis des Katalysators). Man kann einen bestimmten Partialdruck von Wasserstoff entsprechend der Verwendung des Mischpolymerisates einstellen. Damit man ein stereospezifisches Mischpolymerisat, enthaltend im wesentlichen Propylen und 4-Methyl-1,4-hexadien mit einem Schmelzindex von 1 bis 5 g/10 min, erhält, liegt der Wasserstoffpartialdruck zwischen 0,1 und 1,0 bar, 35 wenn ein Katalysator aus einer Titantrichloridzusammensetzung und Diethylaluminiumchlorid benutzt wird und die Polymerisationstemperatur 60°C und der Propylenpartialdruck 6 bis 10 bar betragen. Damit man ein kristallines Mischpolymerisat im wesentlichen von Ethylen und

030062/0676

BAD ORIGINAL

4-Methyl-1,4-hexadien mit einem Schmelzindex von 50 bis 100 g/10 min unter Verwendung eines Katalysators, umfassen eine Trägerkatalysatorkomponente einschließlich einer halogenierten Titanverbindung unter Verwendung von Magnesiumchlorid und ein Reaktionsprodukt von Magnesiumumoxychlorid und Alkylaluminumdichlorid als Träger sowie Trialkylaluminium bei einer Temperatur von 85°C und einem Ethylenpartialdruck von 4,5 bar erhält, wird der Wasserstoffpartialdruck zwischen 2 und 10 bar eingestellt.

4. Kenngrößen des ungesättigten Mischpolymerisates

- 10 Da das ungesättigte Mischpolymerisat nach der Erfindung eine isolierte C = C-Bindung enthält, lassen sich leicht verschiedene Abwandlungen unter Anwendung unterschiedlicher Reaktionen durchführen, (z.B. eine Additionsreaktion an der C = C-Bindung, eine Substitutionsreaktion bezogen auf die Allylstellung, Oxidation und dergl.).
- 15 Zur Abwandlung des Mischpolymerisates kann man eine Additionsreaktion, eine Substitutionsreaktion, eine Oxidation, eine Ppropfpolymerisation, eine Vernetzungspolymerisation durchführen und dadurch dem Mischpolymerisat Eigenschaften verleihen wie Haftfähigkeit, Bedruckbarkeit, Farbaufnahme und dergleichen. Demzufolge lassen sich die bei 20 Polyethylen, Polypropylen und Poly-4-Methyl-1-penten noch ungelösten Probleme beheben.

Auch wenn ein Verbundkörper mit einem anorganischen Füllstoff wie Ruß, Kieselerde, Glimmer, Kalk, Calciumcarbonat, Glasfasern, Mikroglaskugeln, Kohlenstofffasern, Gips, Ton, Aluminiumhydroxid, 25 Magnesiumhydroxid oder Titanoxid hergestellt wird, kann man eine Zusammensetzung mit Eigenschaften erhalten, die bei Polyolefinen nicht bekannt waren. Denn diese Eigenschaften sind durch die C = C-Bindung bedingt.

Das ungesättigte Mischpolymerisat nach der Erfindung, das unter 30 Verwendung eines Ziegler-Natta-Katalysators einschließlich einer halogenhaltigen Titanverbindung hergestellt ist, ist hinsichtlich seiner physikalischen Eigenschaften einzigartig.

Zunächst zeigt ein Mischpolymerisat, das im wesentlichen aus Propylen und einem  $\alpha$ -Olefin besteht, normalerweise eine Verringerung 35 der Schüttdichte und des Kristallisationsgrades, wenn der Anteil des Mischmonomeren ansteigt. Im Gegensatz dazu ist die Verringerung der Schüttdichte bei den ungesättigten Mischpolymerisaten nach der Erfindung unerwartet klein, auch wenn der Anteil des verzweigtketten 40 1,4-Dien der Formel (I) ansteigt. Die Herabsetzung des Kristallisa-

030062/0676

BAD ORIGINAL

tionsgrades ist sehr gering. Selbst mehrere Molprozente des verzweigt-kettigen 1,4-Diens bewirken noch eine Erhöhung des Kristallisationsgrades. Diese Erscheinungen sind außerordentlich überraschend.

Sodann werden die mechanischen Eigenschaften wie Steifigkeit, Zugfestigkeit, Dehnung und Schlagfestigkeit nicht merklich schlechter als bei einem Propylenhomopolymerisat, bis der Anteil des verzweigt-kettigen 1,4-Diens mehrere Molprozent übersteigt.

Infolgedessen kann das ungesättigte Mischpolymerisat nach der Erfindung einzeln oder in Zusammensetzung mit anderen Harzen auf 10 Propylenbasis für gleiche Anwendungen eingesetzt werden wie herkömmliche Propylenharze eingesetzt werden. Das ungesättigte Mischpolymerisat nach der Erfindung wird in Form einer Zusammensetzung mit anderen Polymerisaten als Propylenharzen benutzt, z.B. mit Ethylenharzen, Poly-4-Methyl-1-pentenharzen und Elastomeren. Durch Abwandlungen unter Ausnutzung der isolierten C = C-Bindung kann man außerdem die Haftfestigkeit, die Farbaufnahme und die Druckbarkeit des erhaltenen Mischpolymerisates beeinflussen und auch ein vernetztes Polyolefin erhalten. Damit ergeben sich neue Anwendungen, die bei herkömmlichen Polyolefinen nicht möglich waren.

20 Ein Ethylenmischpolymerisat stellt die nachfolgenden Vorteile zusätzlich zu den genannten Vorteilen bereit, die auf der isolierten C = C-Bindung beruhen. Wenn das ungesättigte Ethylenmischpolymerisat bei Zimmertemperatur einachsig gereckt wird, bleibt das erhaltene Produkt transparent, auch wenn der Anteil der verzweigt-kettigen 25 1,4-Dieneinheit (I') nur etwa 1 Molprozent beträgt. Das Reckprodukt spleißt kaum in Längsrichtung, auch nicht bei Überschreiten der Reißgrenze. Wenn im Gegensatz dazu handelsübliches Polyethylen hoher Dichte mit einem Anteil von etwa 0,5 Gewichtsprozent Propylen, das für Spritzgießverarbeitungen bestimmt ist, einachsig gereckt wird, 30 wird das erhaltene Produkt undurchsichtig und spleißt leicht in Längsrichtung auf.

### 5. Versuche

#### Beispiel Al

##### (1) Herstellung des Titantrichlorid

35 In eine 2 l-Flasche, die 0,6 l Hexan und 0,15 l Titantetrachlorid enthält, wird über eine Zeitdauer von 4 h unter Umrühren mit einer Drehzahl von 160 Umdrehungen pro Minute eine Lösung von 0,173 1 Diethylaluminiumchlorid gelöst in 0,45 l Hexan eingetroppft, wobei die Temperatur innerhalb der Flasche auf einen Wert von 1°C gehalten

030062/0676

BAD ORIGINAL

wird. Im Anschluß an diesen tropfenweisen Zusatz wird das Gemisch unter Umrühren 15 min lang auf einer Temperatur von 1°C gehalten. Dann wird die Temperatur langsam während 1 h auf 65°C angehoben. Es schließt sich daran ein Umrühren während einer Zeitdauer von 1 h bei 5 dieser Temperatur an. Das erhaltene Feststoffprodukt wird von der flüssigen Phase abgetrennt und fünfmal mit 0,5 l Hexan ausgewaschen.

Das Feststoffprodukt wird dann in 1,7 l Hexan verteilt, 0,26 l Diisoamyläther werden zugegeben, und die Suspension wird bei einer Temperatur von 35°C 1 h lang umgerührt. Das erhaltene Reaktions-10 produkt wird von der flüssigen Phase abgetrennt und fünfmal mit 0,5 l Hexan bei einer Temperatur von 25°C ausgewaschen.

Das Feststoffreaktionsprodukt wird in 0,95 l Hexanolösung mit einem Gehalt von 40 Volumenprozent Titanetetrachlorid suspendiert. Die Suspension wird 2 Stunden lang bei einer Temperatur von 50°C gerührt. 15 Das erhaltene Feststoffprodukt wird von der flüssigen Phase abgetrennt und fünfmal mit 0,5 l Hexan ausgewaschen, damit man eine Titantrichloridzusammensetzung erhält.

(2) Zubereitung des ungesättigten Mischpolymerisates

Ein 10 l-Autoklav wird mit 2,5 l n-Heptan und 2,5 l eines Gemisches von 4-Methyl-1,4-hexadien und 5-Methyl-1,4-hexadien in einem Verhältnis von 8 : 2 (im folgenden als Methyl-1,4-hexadiene bezeichnet) gefüllt. Zu dem Gemisch werden 40 g Diethylaluminiumchlorid und 4,28 g Titantrichlorid in der angegebenen Reihenfolge zugegeben.

Daran schließt sich ein Zusatz von Wasserstoff in einem Anteil entsprechend 1,5 l unter Normalbedingungen an. Sodann wird Propylen unter Druck eingeleitet, wobei die Temperatur 15 min lang auf einen Wert von 17 bis 20°C gehalten wird und der Gesamtdruck einen Wert von 1 bar hat. Es erfolgt dann 1,5 h lang eine Polymerisation, wobei die Temperatur auf 60°C angehoben wird. Es wird sodann Propylen eingeleitet, bis der Gesamtdruck 6 bar beträgt.

Im Anschluß an die Polymerisation wird das Polymerisationssystem mit 1 l n-Butanol ausgetauscht. Es erfolgt eine Deaktivierung des Katalysators bei einer Temperatur von 60°C während einer Zeitdauer von 30 min. Sodann wird das Produkt zentrifugiert, um das gebildete 35 Festgemischpolymerisat abzutrennen. Das Mischpolymerisat wird in Vakuum getrocknet. Man erhält 2,5 kg Mischpolymerisat. Das Mischpolymerisat hat die folgenden Kenngrößen: Schüttdichte 0,52 g/ml, Rückstand nach Extraktion mit siedendem n-Heptan 96,4 Gewichtsprozent, Methyl-1,4-hexadienegehalt nach der Infrarotabsorptionsanalyse 3,9 Molpro-

zent, Schmelzpunkt (Spitzenwert nach DSC) 150°C.

Die Eigenschaften des Mischpolymerisates sind in der nachstehenden Tabelle 1 angegeben.

Das Filtrat der Polymerisationsaufschämmung wird konzentriert; man erhält nur 16,7 g amorphes Polymerisat.

#### Vergleichsversuch A1

Eine Homopolymerisation von Propylen wird nach der Arbeitsweise des Beispiels A1 mit der Abwandlung durchgeführt, daß 5 l n-Heptan benutzt werden. Methyl-1,4-hexadien wird nicht eingesetzt. Die Eigenschaften des erhaltenen Polypropylens sind ebenfalls in Tabelle A1 angegeben.

Tabelle A1

		Beispiel A1	VV. A1
	Methyl-1,4-hexadienegehalt (Mol%)	3,9	0
15	Schüttdichte (g/ml)	0,52	0,52
	Extraktionsrückstand (%)	96,4	97,8
	Schmelzpunkt (DSC-Spitze) (°C)	150	165
	Schmelzindex (g/10 min.)	3,3	4,4
	Dichte (g/ml)	0,9014	0,9063
20	Trübung (%)	50,7	55,3
	Zugfestigkeit (N/cm <sup>2</sup> )	3200	3500
	Reißfestigkeit (N/cm <sup>2</sup> )	4700	3400
	Reißdehnung (%)	740	690
	Biegespannung (N/cm <sup>2</sup> )	101000	92000
25	Schlagzähigkeit (N/cm <sup>2</sup> )	23°C -20°C	3,3 2,3
		23°C -23°C	3010 7950
	Torsionsfestigkeit (N/cm <sup>2</sup> )	-	-

#### Beispiel A2

##### 30 (1) Zubereitung der Titankomponente auf einem Träger

100 g Magnesiumoxychlorid werden in 1,5 l n-Hexan aufgeschlämmt. 205 ml Ethylaluminiumdichlorid werden zugegeben. Das Gemisch wird erhitzt und 6 Stunden lang umgesetzt. Das erhaltene Feststoffprodukt wird abgetrennt und 150 ml Hexamethyldisiloxan werden zugegeben. Dieses System wird 4 Stunden lang im Reflux erhitzt, so daß man einen festen Träger erhält. In einer Schwingmühle werden 12 Stunden lang 20 g des festen Trägerstoffes, 9 ml Ethylbenzoat und 3 g Trimethylsiloxyaluminiumdichlorid mischgemahlen. 8 g des erhaltenen Pulvers werden in 40 ml 1,2-Dichloräthan aufgeschlämmt, und 40 ml Titanetetrachlorid

030062/0676

BAD ORIGINAL

werden zugegeben. Das Gemisch wird dann 2 Stunden lang bei einer Temperatur von 80°C umgesetzt. Das erhaltene Feststoffprodukt wird sorgfältig mit Hexan ausgewaschen, damit man eine Titankomponente auf einem Träger erhält.

5 Die Titankomponente auf dem Träger enthält 2,5 Gewichtsprozent Titan.

(2) Zubereitung des ungesättigten Mischpolymerisates

Ein 1 l-Autoklav wird mit n-Heptan und Methyl-1,4-hexadienen gefüllt. Das Gesamtvolumen beträgt 0,5 l. Dem Gemisch werden 300 mg 10 Triethylaluminium, Ethyl-p-toluoylat in einem Anteil entsprechend 0,25 Mol/Mol Triethylaluminium und 61 mg Titankomponente auf dem Träger in der angezeigten Reihenfolge zugesetzt. Anschließend erfolgt ein Zusatz von Wasserstoff in einem Anteil entsprechend 100 ml unter Normalbedingungen. Dann wird Propylen unter Druck eingeleitet. Der 15 Gesamtdruck wird auf einem Wert von 1 bar gehalten. Man lässt das System bei einer Temperatur zwischen 15 und 20°C 15 min lang reagieren. Es erfolgt sodann für eine Zeitdauer von 1,5 h eine Polymerisation, indem die Temperatur auf 60°C angehoben wird. Es erfolgt eine weitere Einleitung von Propylen, wobei der Gesamtdruck 7 bar beträgt.

20 Die Eigenschaften des erhaltenen Mischpolymerisates sind in Tabelle A2 angegeben.

Tabelle A2

Methyl-1,4-hexadien-Konz.(Vol.%)

	0	10	20	50
25 Methyl-1,4-hexadienegeh.(Mol%)	0	1,1	2,1	4,0
Schmelzpunkt (DSC Spitze) (°C)	161	154	150	146
Extraktionsrückstand (%)	93,6	93,0	92,8	91,1
Schüttdichte (g/ml)	0,34	0,34	0,34	0,33
Dichte (g/ml)	0,9015	0,8993	0,8990	0,8977
30 Schmelzindex (g/10 min.)	0,73	1,3	1,4	0,9
Zugfestigkeit (N/cm <sup>2</sup> )	3000	2800	2600	2400
Elastizitätsmodul (N/cm <sup>2</sup> )	49000	48500	46000	33000
Kristallisationsgrad (%)	44	-	45	47

Beispiel A3

35 Ein 1 l-Autoklav wird mit 0,25 l n-Heptan und 0,25 l Methyl-1,4-hexadienen beschickt. Es werden 6,0 g Diethylaluminiumchlorid und 0,60 g Titantrichloridzusammensetzung gemäß Beispiel A1 in der angegebenen Reihenfolge zugegeben. Danach wird Wasserstoff in einem Anteil entsprechend 0,07 l unter Normalbedingungen zugesetzt. Propylen wird

030062 / 0676

unter Druck in den Autoklaven eingeleitet, wobei das System 15 min lang auf einer Temperatur von 17 bis 20°C und unter einem Druck von 1 bar gehalten wird. Es erfolgt dann eine Polymerisation während einer Zeitdauer von 3 h, wobei die Temperatur auf 60°C angehoben wird. Es wird weiterhin Propylen unter Druck eingeleitet, wobei der Gesamtdruck 4 bar beträgt.

Nach der Polymerisation wird das Reaktionsgemisch in üblicher Weise behandelt, so daß man 186 g Mischpolymerisatprodukt erhält. Das Mischpolymerisat hat folgende Kenngrößen: Schüttdichte 0,50 g/l; Schmelzindex 0,2 g/10 min.; Schmelzpunkt 150°C; Methyl-1,4-hexadiengehalt 8,4 Molprozent; Extraktionsrückstand in siedendem Heptan 87,9 Gewichtsprozent. Aus dem Filtrat werden 5,0 g amorphes Polymerisat gewonnen.

Beispiele B1 bis B3

15 (1) Zubereitung eines Trägerkatalysators

100 g Magnesiumoxychlorid werden in 1,5 l-n-Hexan aufgeschlämmt und 205 ml Ethylaluminumdichlorid werden zugegeben. Das System wird 4 Stunden im Reflux behandelt. Das erhaltene Feststoffprodukt wird von der flüssigen Phase abgetrennt und fünfmal mit 100 ml n-Hexan ausgewaschen, so daß man einen festen Träger erhält.

10 g des festen Trägers werden in 300 ml n-Heptan aufgeschlämmt. In die Aufschämmung werden 27 g Äthanol während einer Zeitdauer von 45 min eingetropft. Die erhaltene Aufschämmung wird bei Zimmertemperatur 1,5 h lang gerührt. Dann werden 36 g Diethylaluminumchlorid bei Zimmertemperatur über eine Zeitdauer von 1 h eingetropft. Es erfolgt ein Umrühren für eine Zeitdauer von 1,5 h. Dem Reaktionssystem werden 50 ml Titanetrachlorid zugesetzt. Das System wird bei einer Temperatur von 95°C 2 Stunden lang umgesetzt. Das erhaltene Feststoffprodukt wird von der flüssigen Phase abgetrennt und fünfmal mit 100 ml n-Hexan ausgewaschen, so daß man einen Trägerkatalysator mit einem Gehalt von 8,8 Gewichtsprozent Titan erhält.

(2) Zubereitung des ungesättigten Mischpolymerisates

Ein 1 l-Autoklav wird mit Methyl-1,4-hexadienen und n-Heptan mit einem Gesamtvolumen von 0,5 l gefüllt. In das Gemisch werden 100 mg Triethylaluminium und der erhaltene Trägerkatalysator in einem Anteil entsprechend 0,5 mg Titanatome zugegeben. Es erfolgt während einer Zeitdauer von 1,5 h eine Mischpolymerisation bei einer Temperatur von 85°C, wobei der Wasserstoffpartialdruck auf 1 bar und der Ethenpartialdruck auf 4,5 bar gehalten werden. Die Kenngrößen des Mischpoly-

030062/0676

BAD ORIGINAL

merisates sind in Tabelle B1 angegeben.

Vergleichsbeispiel B1

Eine Mischpolymerisation von Ethylen und ENB (5-Ethyldien-2-norbornen) erfolgt nach der Arbeitsweise des Beispiels B1 mit der Abwandlung, daß 0,1 l ENB anstelle der Methyl-1,4-hexadiene eingesetzt werden. Die Partialdrücke von Wasserstoff und Ethylen betragen jeweils 18 bar bzw. 4,5 bar. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle B1 angegeben.

Vergleichsbeispiel B2

- 10 Eine Mischpolymerisation von Ethylen und 1,4-Hexadien erfolgt nach der Arbeitsweise des Beispiels B1 mit der Abwandlung, daß 0,05 l 1,4-Hexadien anstelle der Methyl-1,4-hexadiene benutzt werden. Die Kenngrößen des erhaltenen Mischpolymerisates sind in Tabelle B1 angegeben.

15

Tabelle B1

	Sp1	Sp2	Sp3	Sp4	Sp5	Sp6	Sp7	Sp8
Bsp. B1	0,05	187	32800	1,3	0,35	2,2	127	0,935
Bsp. B2	0,10	175	30700	2,0	0,34	2,1	124	0,928
20 Bsp. B3	0,25	128	21100	3,8	0,31	2,3	120	0,920
VV. B1 (ENB)	0,1	95	16700	(ENB) 1,7	0,26	kein Fluß	126	-
VV. B2	0,05*1	69	12100	1,4*1	0,29	übermäß. Fluß	125	0,939
Bsp. B4	0,05	181	25900	1,2	0,33	0,66	125	0,936
Bsp. B5	0,25	113	16100	3,7	0,30	0,57	120	0,920

- 25 Es sind jeweils angegeben: Sp1 Methyl-1,4-hexadiene (l), Sp2 Mischpolymerisatausbeute (g), Sp3 Polymerisationsaktivität (g Polymersat/g Trägerkatalysator), Sp4 Anteil der Methyl-1,4-hexadiene in dem Mischpolymerisat (Mol%), Sp5 Schüttdichte (g/ml), Sp6 Schmelzindex (g/10 min.), Sp7 Schmelzpunkt (DSC-Spitze) (°C), Sp8 Dichte (g/ml), \*1 1,4-Hexadien.

Durch Vergleich der Ergebnisse der Beispiele B1, B2 und B3 mit den Vergleichsversuchen B1 und B2 lassen sich die folgenden Tatsachen erkennen, die die Überlegenheit der Erfindung gegenüber dem Stand der Technik zum Ausdruck bringen. Es werden die Fälle ähnlicher Anteile 35 der Mischmonomere in den erhaltenen Mischpolymerisaten verglichen.

Wenn ENB als Mischmonomeres eingesetzt wird, beträgt die Polymerisationsaktivität des Polymerisationssystems nur etwa die Hälfte der Aktivität bei Einsatz von Methyl-1,4-hexadienen. Darüberhinaus ist die Schmelzviskosität des erhaltenen Mischpolymerisates für die

030062/0676

ORIGINAL INSPECTED

Bestimmung des Schmelzindex zu hoch, obgleich die Wasserstoffkonzentration 30 % in der Gasphase ausmacht (Vergleichsversuch B1). Wenn andererseits ein 1,4-Hexadien als Mischmonomeres benutzt wird, ist die Polymerisationsaktivität ebenfalls herabgesetzt (auf die Hälfte 5 oder weniger im Vergleich zu Methyl-1,4-hexadienen), und die Schmelzviskosität ist zu klein für die Bestimmung des Schmelzindex (Vergleichsversuch B2).

Die Verwendung einer üblichen Dienverbindung als Mischmonomeres setzt nicht nur die Polymerisationsaktivität merklich herab, sondern 10 erschwert auch die Steuerung des Molekulargewichtes des erhaltenen Mischpolymerisates. Wenn im Gegensatz dazu ein verzweigtkettiges 1,4-Dien als Mischmonomeres nach der Erfindung benutzt wird, erhält man einen großen Vorteil in der Hinsicht, daß die Polymerisationsaktivität nicht wesentlich erniedrigt wird. Das Molekulargewicht des 15 erhaltenen Mischpolymerisates läßt sich leicht einstellen, in gleichem Maß wie bei der Homopolymerisation von Ethylen, indem bei der Mischpolymerisation Wasserstoff zugesetzt wird.

Beispiele B4 und B5

(1) Zubereitung des Trägerkatalysators

20 Handelsübliches wasserfreies Magnesiumchlorid wird 24 h lang in einer Kugelmühle gemahlen. 10 g des erhaltenen Pulvers werden in 150 ml n-Hexan aufgeschlämmt. Dann werden der Aufschämmung 10 g n-Butyltitannat zugegeben. Bei einer Temperatur von 70°C wird 1 h lang gerührt. Der Aufschämmung werden 2,2 ml Titantetrachlorid und 7,2 g 25 Methylwasserstoffpolysiloxan mit einer Viskosität von 21 cSt zugegeben. Das Gemisch wird dann 2 h lang gerührt. Nach dem Umrühren wird die erhaltene Feststoffkomponente als Katalysator ohne weiteres Auswaschen benutzt. Der erhaltene Trägerkatalysator enthält 7,1 Gewichtsprozent Titan.

30 (2) Zubereitung des ungesättigten Mischpolymerisates

Die Mischpolymerisation von Ethylen und Methyl-1,4-hexadien erfolgt unter Verwendung des nach Beispiel B1 hergestellten Trägerkatalysators in der Abwandlung, daß der Wasserstoffpartialdruck 0,5 bar beträgt. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle B1 angegeben.

35 (3) Zugprüfung der ungesättigten Mischpolymerivate

Die Mischpolymerivate nach den Beispielen B4 und B5 werden aufgeschmolzen und zu 2 mm dicken Platten verpreßt. Hantelartige Probestücke mit einer Länge des Parallelabschnittes von 30 mm und Breite desselben von 10 mm werden aus der jeweiligen Platte ausgeschnitten.

Es erfolgt eine Zugprüfung dieser Probekörper bei einer Temperatur von 25°C und einer Zuggröße von 50 mm/min. Die Meßwerte sind in Tabelle B2 angegeben. Diese Probenkörper werden transparent, sobald sie unter Zugbelastung gelängt werden. Sie bleiben auch nach Überschreiten des Bruchpunktes transparent.

Tabelle B2

	Probekörper	
	Bsp.B4	Bsp.B5
Zugfestigkeit (N/cm <sup>2</sup> )	1690	880
Reißpunkt Dehnung (%)	780	590
Festigkeit (N/cm <sup>2</sup> )	2860	1410
Zugelastizitätsmodul (N/cm <sup>2</sup> )	31700	11000

Beispiele C1, C2 und C3, Vergleichsversuche C1 bis C4

15 1) Herstellung der Feststoffkatalysatorkomponenten

Die in den Beispielen und Vergleichsversuchen zur Herstellung einer halogenhaltigen Titanverbindung benutzten Verfahren werden hier beschrieben. Es erfolgt die Herstellung von halogenhaltigen Titanverbindungen oder von Zusammensetzungen derselben, die als Feststoffkatalysatorkomponenten bezeichnet werden.

Feststoffkatalysatorkomponente A

Ein 1,2 l-Behälter aus nichtrostendem Stahl nimmt 1,1 l Schüttvolumen an nichtrostenden Stahlkugeln mit 12,7 mm Durchmesser auf und gehört zu einer Schwingmühle. In diesen Behälter werden 20 g Magnesiumchlorid und 3 g Trimethylsiloxyaluminiumchlorid eingefüllt. Es erfolgt für eine Dauer von 12 h eine Mischmahlung mit einer Schwingamplitude von 3,5 mm, einer Frequenz von 24,2 Hz und Beschleunigung von 8,3 G. Das Gemisch wird nach Zusatz von 5,3 ml Ethylbenzoat 2 h lang mischgemahlen und nach Zusatz von weiteren 5,3 ml Ethylbenzoat 30 nochmals 2 h lang mischgemahlen. Schließlich wird das Gemisch nach Zusatz von 7,4 ml Titanetetrachlorid weiter mischgemahlen. 8 g des mischgemahlenen Produktes werden in eine Dreihalsflasche eingefüllt und in eine Mischlösung auf 75 ml 1,2-Dichloräthan und 25 ml Hexan eingeschlämmt. Dann werden der Aufschlammung 0,2 g Jodtrichlorid 35 zugegeben. Das Gemisch wird 2 h lang bei einer Temperatur von 75°C umgesetzt. Das erhaltene Feststoffprodukt wird abgetrennt und siebenmal mit 5 ml Hexan ausgewaschen, damit man eine Feststoffkatalysatorkomponente A erhält, die 1,94 Gewichtsprozent Titan enthält.

Feststoffkatalysatorkomponente B

030062/0676

In eine 2 l-Flasche, die 0,6 l Hexan und 0,15 l Titanitetrachlorid enthält, wird unter Umrühen mit 160 Umdrehungen/min 4 h lang eine Lösung von 0,173 l Diethylaluminumchlorid gelöst in 0,45 l Hexan eingetropft. Die Temperatur der Flasche wird auf 1°C gehalten.

5 Nach diesem tropfenweisen Zusatz wird das Gemisch bei einer Temperatur von 1°C 15 min umgerührt. Dann erfolgt innerhalb einer 1 h eine Erhitzung auf eine Temperatur von 65°C. Bei dieser Temperatur schließt sich ein Umrühen über 1 h an. Das erhaltene Feststoffprodukt wird aus der flüssigen Phase abgetrennt und fünfmal mit 0,5 l 10 Hexan ausgewaschen.

Der Feststoff wird in 1,7 l Hexan suspendiert. 0,26 l Diisoamyläther werden in die Suspension eingegeben. Sodann erfolgt bei einer Temperatur von 35°C ein Umrühen über eine Dauer von 1 h. Ein Feststoffreaktionsprodukt wird aus der flüssigen Phase abgetrennt und bei 15 einer Temperatur von 25°C fünfmal mit 0,5 l Hexan ausgewaschen.

Das Feststoffreaktionsprodukt wird in 0,85 l Hexanolösung, enthaltend 40 Volumenprozent Titanitetrachlorid, suspendiert. Die Suspension wird bei einer Temperatur von 65°C 2 h lang umgerührt. Das erhaltene Feststoffprodukt wird aus der flüssigen Phase abgetrennt und fünfmal 20 mit 0,5 l Hexan ausgewaschen, damit man die Feststoffkatalysatorkomponente B erhält. Die Feststoffkatalysatorkomponente B hat eine Zusammensetzung, in der der Hauptteil als poröses  $\delta$ -Titantrichlorid vorliegt.

#### Feststoffkatalysatorkomponente C

25 Die für die Herstellung der Feststoffkatalysatorkomponente A benutzte Schwingmühle wird mit 20 g Magnesiumchlorid und 14 g Ethoxytrichloridtitant gefüllt. Es erfolgt eine Mischmahlung über 24 h. 3 g des mischgemahlenen Pulvers werden in 70 ml 1,2-Dichloräthan ausgeschlämmt. 0,1 g Jodtrichlorid werden zugegeben. Die Aufschlämmung 30 wird bei einer Temperatur von 80°C 2 h lang gerührt. Das erhaltene Feststoffprodukt wird aus der flüssigen Phase abgetrennt und ausreichend mit Hexan ausgewaschen, damit man die Feststoffkatalysatorkomponente C erhält, die 9,1 Gewichtsprozent Titan enthält.

#### 2) Mischpolymerisation

#### 35 Beispiel C1

Ein 1 l-Autoklav aus nichtrostendem Stahl mit einem Induktionsrührwerk wird vollständig getrocknet und mit trockenem Propylen ausgespült. Der Autoklav wird mit 0,4 l trockenem n-Heptan und 0,1 l (20 Volumenprozent) Methyl-1,4-hexadienen unter einem Propylengasstrom ge-

030062/0676

füllt. Der Autoklav wird bei Zimmertemperatur mit 300 mg Triethylaluminium (im folgenden als TEA bezeichnet), Ethyl-p-toluoylat in einer Menge entsprechend 0,26 Molprozent TEA und 72,2 mg der Feststoffkatalysatorkomponente A in der angegebenen Reihenfolge beschickt. Dann wird ein Anteil Wasserstoff zugesetzt. Es erfolgt eine Mischpolymerisation bei einer Temperatur von 60°C für eine Dauer von 1,5 h unter Zusatz von Propylen unter solchen Druck, daß man einen Gesamtdruck von 7 bar erhält. Nach der Polymerisation werden die Restgase ausgespült. Das erhaltene Mischpolymerisat wird durch Filtration abgetrennt und dann getrocknet. Nach üblichen Verfahren werden der isotaktische Index I.I., die Schüttdichte B.D., der Schmelzindex M.I. und der Schmelzpunkt Tm des Mischpolymerisates bestimmt. Das Mischpolymerisat wird dann zu einer 0,5 mm dicken Platte ausgepreßt. Der Anteil der Methyl-1,4-hexadiene wird durch Infrarotabsorptionsspektralanalyse bestimmt. Das in der obengenannten Filtration erhaltene Filtrat wird konzentriert, um das in dem flüssigem Medium gelöste Mischpolymerisat zu gewinnen. Die Meßwerte sind in Tabelle C1 angegeben.

Tabelle C1

20	Sp1	Sp2	Sp3	Sp4	Sp5	I.I.	B.D.	M.I.	Tm*3	Sp10	
Bsp	0	40	0,7(1,7)	560	1,0	92,2	0,34	0,20	150	2,0	
C1	50	109	2,6(2,3)	1540	2,8	91,8	0,34	1,4	150	2,0	
	100	149	3,3(2,2)	2110	3,8	92,0	0,34	2,6	151	2,0	
	200	181	4,9(2,6)	2580	4,6	91,0	0,35	5,0	151	2,0	
25	VV										
C1	0	250	3,8(1,5)	6950	1,0	95,3	0,33	0,20	160	-	
	50	252	4,9(1,9)	7000	1,0	95,5	0,33	0,33	160	-	
	100	248	4,3(1,7)	6960	1,0	93,6	0,34	0,73	161	-	
VV											
30	C2	100	50	3,5(6,6)	730	-	64,9	0,19	61	148	1,6

In den verschiedenen Spalten ist angegeben: Sp1 Wasserstoffanteil (ml), Sp2 Feststoffpolymerisatausbeute (g), Sp3 Ausbeute des löslichen Polymerisates (g), wobei in Klammern das Verhältnis (Gewichtsprozent) des löslichen Polymerisates zu dem Gesamt-Polymerisat angegeben ist, Sp4 Polymerisationsaktivität (g Polymerisat/g Feststoffkatalysator), Sp5 spezifische Aktivität, es ist die relative Aktivität für Wasserstoffzusatz angegeben, wenn die Polymerisationsaktivität ohne Wasserstoffzusatz mit 1 angesetzt ist, \*3 DSC-Spitzenwert, Sp10

Anteil des Mischmonomeren (Molprozent).

Vergleichsversuch C1

Die Mischpolymerisation von Propylen wird in Gegenwart von Wasserstoff wie im Beispiel C1 in der Abwandlung durchgeführt, daß 5 36,1 ml der Feststoffkatalysatorkomponente A, 150 mg TEA und 0,5 l n-Heptan anstelle von Methyl-1,4-hexadien eingesetzt werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle C1 angegeben.

Vergleichsversuch C2

Die Mischpolymerisation von Propylen und cis-1,4-hexadien 10 erfolgt nach der Arbeitsweise des Beispiels C1 mit der Abwandlung, daß 0,02 l 1,4-Hexadien anstelle von Methyl-1,4-hexadien und 0,4 l n-Heptan als Lösungsmittel eingesetzt werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle C1 angegeben.

Aus einem Vergleich des Beispiels C1 mit den Vergleichsversuchen 15 C1 und C2 lassen sich die folgenden Erkenntnisse ableiten. Zunächst lässt sich das Molekulargewicht, das in Abhängigkeit mit M.I. steht leicht einstellen, wenn Methyl-1,4-hexadien als Mischmonomeres im Sinne der Erfindung eingesetzt wird. Wenn cis-1,4-Hexadien als Mischmonomeres eingesetzt wird, ändert sich der M.I. des erhaltenen Mischpolymerisates selbst bei geringen Schwankungen der Wasserstoffmenge. Eine Einstellung des Molekulargewichtes ist sehr schwierig. Wenn zweitens Methyl-1,4-hexadien als Mischmonomeres benutzt wird, ist die Polymerisationsaktivität merklich erhöht, in dem Maße wie der Wasserstoffanteil zunimmt. Dieses ist eine kennzeichnende Erscheinung, die 25 sich bei der Homopolymerisation von Propylen nicht beobachten lässt. Drittens werden der I.I. und B.D. des erhaltenen Mischpolymerisates bei der Mischpolymerisation von Methyl-1,4-hexadien und Propylen nicht wesentlich herabgesetzt. Dieses steht im Gegensatz zu der Tatsache, daß eine merkliche Erniedrigung eintritt, wenn cis-1,4-Hexadien eingesetzt wird. Viertens ist die Mischpolymerisationsaktivität 30 von Propylen mit Methyl-1,4-hexadien viel größer bei gleichzeitiger Gegenwart von Wasserstoff gegenüber dem Einsatz von 1,4-Hexadien.

Fig.1 der anliegenden Zeichnung stellt die Beziehung zwischen dem Wasserstoffanteil und der spezifischen Aktivität für das Beispiel 35 C1 und den Vergleichsversuch C1 dar, wie weiter unter erklärt wird.

Beispiel C2

In diesem Beispiel werden 0,4 l n-Heptan und 0,1 l Methyl-1,4-hexadiene eingesetzt. Als Katalysator werden 160 mg der Feststoffkatalysatorkomponente B und 1600 mg Diethylaluminiumchlorid verwendet.

Die Mischpolymerisation mit Propylen erfolgt in Gegenwart von 150 ml Wasserstoff unter einem Gesamtdruck von etwa 5 bar, bei einer Temperatur von 60°C und für eine Dauer von 2,5 h. Die Ergebnisse sind nachstehend angegeben.

5	Polymerisationsaktivität	1130 (g-Polymerisat/g-Feststoffkatalysator)
	I.I	97,5 (%)
	B.D.	0,48 (g/ml)
	M.I.	1,1 (g/10 min)
10	Tm	154 (°C)
	Mischmonomerenanteil	1,8 (Mol %)

Beispiel C3

In diesem Beispiel werden 0,4 l n-Heptan als Lösungsmittel, 0,1 l Methyl-1,4-hexadiene als Mischmonomeres und 10 mg der Feststoffkatalysatorkomponente C sowie 200 mg TEA als Katalysator eingesetzt.  
Die Mischpolymerisation von Ethylen und Methyl-1,4-hexadienen erfolgt in der gleichen Anlage wie im Beispiel C1 bei einer Temperatur von 95°C für eine Dauer von 1,5 h, indem ein Ethylenpartialdruck von 4,5 bar und die angegebenen Sauerstoffpartialdrücke aufrechterhalten werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle C2 angegeben.

Vergleichsbeispiel C3

Eine Homopolymerisation von Ethylen wird unter unterschiedlichen Wasserstoffpartialdrücken wie im Beispiel C3 mit der Abwandlung durchgeführt, daß Methyl-1,4-hexadiene nicht benutzt werden, es werden vielmehr 0,5 l n-Heptan, 5 mg der Feststoffkatalysatorkomponente C und 100 mg TEA benutzt. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle C2 angegeben.

Tabelle C2

	Sp1	Sp2	Sp3	Sp4	B.D.	S.G.*2	M.I.	Tm*3	Sp95
30 Bsp	0	133	13300	1,0	0,31	0,924	kein Fluß	119,5	2,0
C3	0,5	185	18500	1,4	0,34	0,923	0,21	122,0	2,0
	4,5	171	17100	1,3	0,34	0,938	49,0 &122,0	124,5*4	2,6
VV.									
C3	0	205	41000	1,0	0,31	-	kein Fluß	133,0	-
35	0,5	145	29000	0,71	0,33	-	0,41	131,5	-
	4,5	103	20500	0,50	-	-	11,0	133,0	-
VV.									
C4	4,5	51,5	5150	-	0,31	0,936	kein Fluß	127,0	1,5

030062/0676

ORIGINAL INSPECTED

In den verschiedenen Spalten ist angegeben: Sp1 Wasserstoffpartialdruck ( $\text{N/cm}^2$ ), Sp2 Feststoffpolymerisatausbeute (g), Sp 3 Polymerisationsaktivität (g Polymerisat/g Feststoffkatalysator), Sp 4 spezifische Aktivität, es ist die relative Aktivität unter Wasserstoffpartialdruck angegeben, wenn die Polymerisationsaktivität ohne Wasserstoffzusatz mit 1 angegeben ist, \*2 wahre Dichte gemessen mit einem Dichtegradientenrohr, \*3 DSC-Spitzenwert, \*4 zwei DSC-Spitzenwerte bei 124,5°C und 122,0°C, Sp9 Anteil des Mischmonomeren (Molprozent).

Fig. 2 zeigt die Beziehung zwischen dem Wasserstoffpartialdruck und der spezifischen Aktivität für das Beispiel C3 und dem Vergleichsversuch C3, wie noch im einzelnen erläutert wird.

#### Vergleichsversuch C4

Die Mischpolymerisation von Ethylen erfolgt wie im Beispiel C3 mit der Abwandlung, daß 0,1 l Ethyliden-norbornen anstelle vom 0,1 l 15 Methyl-1,4-hexadienen eingesetzt werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle C2 angegeben.

In diesem Versuch ist die Aktivität im Vergleich zum Einsatz von Methyl-1,4-hexadienen sehr gering. Auch ein Wasserstoffpartialdruck von 4,5 bar führt nicht zu einer Fließfähigkeit des erhaltenen Mischpolymerisates. M.I. konnte nicht bestimmt werden. Somit lässt sich das Molekulargewicht nicht durch Wasserstoff einstellen.

#### 3) Schaubilder zur Erläuterung des Einflusses von Wasserstoff

Fig. 1 zeigt die Einflüsse von zugesetztem Wasserstoff auf die spezifische Aktivität bei der Mischpolymerisation von Propylen und 25 Methyl-1,4-hexadienen (Beispiel C1) und der Homopolymerisation von Propylen (Vergleichsversuch C1), wobei die Polymerisationsaktivität bei Abwesenheit von Wasserstoff innerhalb des Polymerisationssystems auf 1 festgelegt wird.

Aus dieser Figur erkennt man, daß bei der Homopolymerisation von 30 Propylen (Kurve 2) die Aktivität nicht angehoben wird, auch wenn der Wasserstoffanteil gesteigert wird. Bei der Mischpolymerisation von Propylen und Methyl-1,4-hexadienen (Kurve 2) nimmt dagegen die Aktivität mit dem Wasserstoffanteil zu.

Fig. 2 zeigt die Wirkungen des Wasserstoffpartialdruckes auf die 35 spezifische Aktivität bei der Mischpolymerisation von Ethylen und Methyl-1,4-hexadienen (Beispiel C3) und bei der Homopolymerisation von Ethylen (Vergleichsversuch C3), wenn die Polymerisationsaktivität beim Fehlen von Wasserstoff auf 1 festgelegt wird.

Aus dieser Figur erkennt man, daß bei der Homopolymerisation von

030062 / 0676

Ethylen (Kurve 4) die Polymerisationsaktivität mit zunehmendem Wasserstoffpartialdruck merklich herabgesetzt wird. Im Gegensatz dazu wird bei der Mischpolymerisation von Ethylen und Methyl-1,4-hexadienen (Kurve 3) die Polymerisationsaktivität merklich gesteigert.

5 Beispiel D1

Herstellung eines Trägerkatalysators

20 g Magnesiumchlorid und 14 g Ethoxytrichlortitan werden 24 h lang in einer Schwingmühle mischgemahlen. 3 g des erhaltenen Pulvers werden in 70 ml 1,2-Dichloräthan aufgeschlämmt. 0,1 g Jodtrichlорid werden der Aufschlämung zugegeben. Bei einer Temperatur von 30°C erfolgt 2 h lang ein Umrühren. Ein dabei gebildetes Feststoffprodukt wird aus der flüssigen Phase abgetrennt und ausgiebig mit Hexan gewaschen. Man erhält so einen Trägerkatalysator. Dieser Trägerkatalysator enthält 9,1 Gewichtsprozent Titan.

15 Aluminiumoxidbehandlung

Methyl-1,4-hexadiene in einer Reinheit von 99,5 % werden durch Argonbeblasung entlüftet. Die so entlüfteten Methyl-1,4-hexadiene werden dann durch eine Säule mit 30 mm Durchmesser und auf eine Länge von 1000 mm mit aktivem Aluminiumoxid (300 Maschenweiten) für die Gaschromatographie in einem Argongasstrom mit einer Lineargeschwindigkeit der Methyl-1,4-hexadiene innerhalb der aluminiumgefüllten Säule von 1,0 cm/min durchgeleitet. Darauf werden die Methyl-1,4-hexadiene in einem Argongasstrom durch eine Säule von 30 mm Durchmesser, auf eine Länge von 1000 mm mit einem Molekularsieb (5A) gefüllt, geleitet. Man erhält so gereinigte Methyl-1,4-hexadiene.

Mischpolymerisation von Ethylen und Methyl-1,4-hexadienen

Polymerisation

0,4 l sorgfältig getrocknetes n-Heptan und 0,1 l der gereinigten Methyl-1,4-hexadiene werden in einen 1 l-Autoklaven gefüllt. 200 mg Triethylaluminium und 10 mg des Trägerkatalysators werden zugegeben. Das System wird dann bei einer Temperatur von 85°C unter einem Wasserstoffpartialdruck von 0,5 bar und einem Ethylenpartialdruck von 4,5 bar 1,5 h lang mischpolymerisiert. Die Ergebnisse sind folgende:

Mischpolymerisatausbeute (g) 185

35 Methyl-1,4-hexadien-Anteil in dem Mischpolymerisat (Mol%) 2,0

Beispiel D2

Herstellung einer Titanträgerkomponente

100 g Magnesiumoxychlorid werden in eine Aufschlämung von 1,5 l n-Hexan eingebracht. 205 ml Ethylaluminiumdichlorid werden der Auf-

030062/0676

BAD ORIGINAL

schlammung zugegeben. Es erfolgt dann eine Erhitzung und eine Umsetzung für eine Dauer von 6 h. Ein gebildetes Feststoffprodukt wird abgetrennt. 150 ml Hexamethyldisiloxan werden zugegeben. Das erhaltene Gemisch wird erhitzt und 4 h im Reflux behandelt. Man erhält einen 5 Feststoffträger.

20 g dieses Feststoffträgers, 9 ml Ethylbenzoat und 3 g Trimethylsiloxyaluminiumdichlorid werden gemeinsam 12 h lang in einer Schwingmühle gemahlen. 8 g des erhaltenen Pulvers werden in eine Aufschlammung in 40 ml 1,2-Dichloräthan eingebbracht, der 40 ml Titantetrachlorid zugegeben werden. Die erhaltenen Stoffe werden bei einer Temperatur von 30°C 2 h lang umgesetzt. Das gebildete Feststoffprodukt wird sorgfältig mit Hexan ausgewaschen. Man erhält eine Titanträgerkomponente.

Der Titananteil dieser Titanträgerkomponente beträgt 2,3 Gewichtsprozent.

#### Herstellung des ungesättigten Mischpolymerisates

Ein 1 l-Autoklav wird mit 0,25 l n-Heptan, 3 mg Triethylaluminium, Ethyl-p-toluoylat in einem Anteil entsprechend 0,26 Mol bezogen auf 1 Mol Triethylaluminium und 61 mg der genannten Titanträgerkomponente in der angegebenen Reihenfolge beschickt. Es erfolgt für eine Dauer von 15 min bei einer Temperatur zwischen 17 und 20°C eine Vorpolymerisation, während der ein Gesamtdruck von 1 bar aufrechterhalten wird, indem Propylen unter Druck eingeleitet wird. Darauf werden 0,25 l Methyl-1,4-hexadiene unter Druck in das Reaktionssystem eingeleitet. Wasserstoff wird in einem Anteil entsprechend 100 ml unter Normalbedingungen eingeleitet. Die Temperatur des Systems wird auf 60°C erhöht. Es erfolgt für eine Dauer von 1,5 h unter einem Gesamtdruck von 7 bar eine Polymerisation durch weitere Einleitung von Propylen unter Druck.

30 Die Eigenschaften des Polymerisates sind in den Tabellen D1 und D2 angegeben.

#### Tabelle D1

##### Eigenschaften des im Beispiel D2 erhaltenen Polymerisates

Methyl-1,4-hexadienkonz. der Beschickung (Volumen%)	50
35 Schüttdichte (g/ml)	0,34
Methyl-1,4-hexadienanteil (Molprozent)	4,0
Extraktionsrückstand in siedendem Heptan (%)	92,4
T <sub>m</sub> , DSC-Spitzenwert (°C)	152

030062/0676

BAD ORIGINAL

Tabelle D2

Mechanische Eigenschaften des Polymerisats nach Beispiel D2

5 Zugfestigkeit ( $N/cm^2$ )	2750
Reißfestigkeit ( $N/cm^2$ )	4600
Reißdehnung (%)	750
Zugelastizitätsmodul ( $N/cm^2$ )	46800
Kriegfestigkeit ( $N/cm^2$ )	9100

10

Beispiel E1

Herstellung eines statistischen Mischpolymerisates von  
4-Methyl-1-penten und Methyl-1,4-hexadienen

In einen 1 l-Autoklaven werden 450 ml 4-Methyl-1-penten, 50 ml  
15 Methyl-1,4-hexadiene, 0,5 g Titantrichloridzusammensetzung nach Bei-  
spiel A1 und 2,5 g Diethylaluminiumchlorid eingefüllt. Darauf werden  
100 ml bezogen auf Zimmertemperatur und Atmosphärendruck Wasserstoff-  
gas eingeleitet. Diese Stoffe werden bei einer Temperatur von 55°C 6  
h lang umgesetzt. Man erhält 161 g Mischpolymerisat von 4-Methyl-  
20 -1-penten und Methyl-1,4-hexadienen mit einem Methyl-1,4-hexadienanteil von 7,2 Molprozent und einem Schmelzpunkt (DSC-Spitzenwert) von  
219°C. Der Zugelastizitätsmodul dieses Mischpolymerisates beträgt  
110000  $N/cm^2$ .

030062/0676

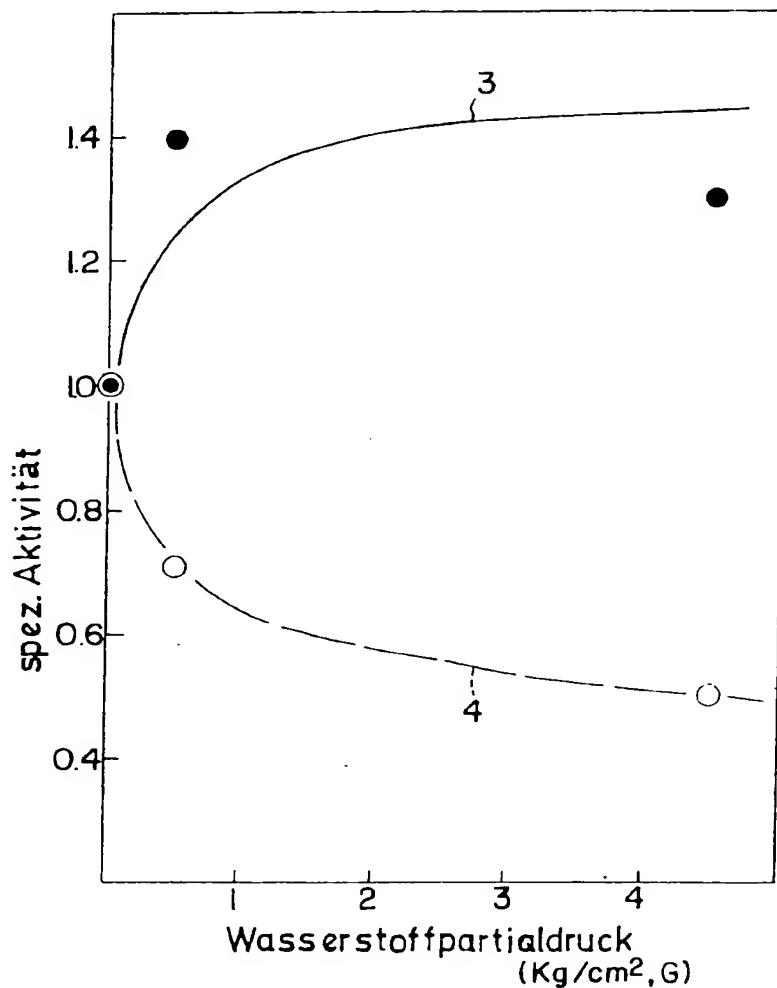
BAD ORIGINAL

-37-  
Leerseite

3021273

- 38 -

F I G. 2



030062 / 0676

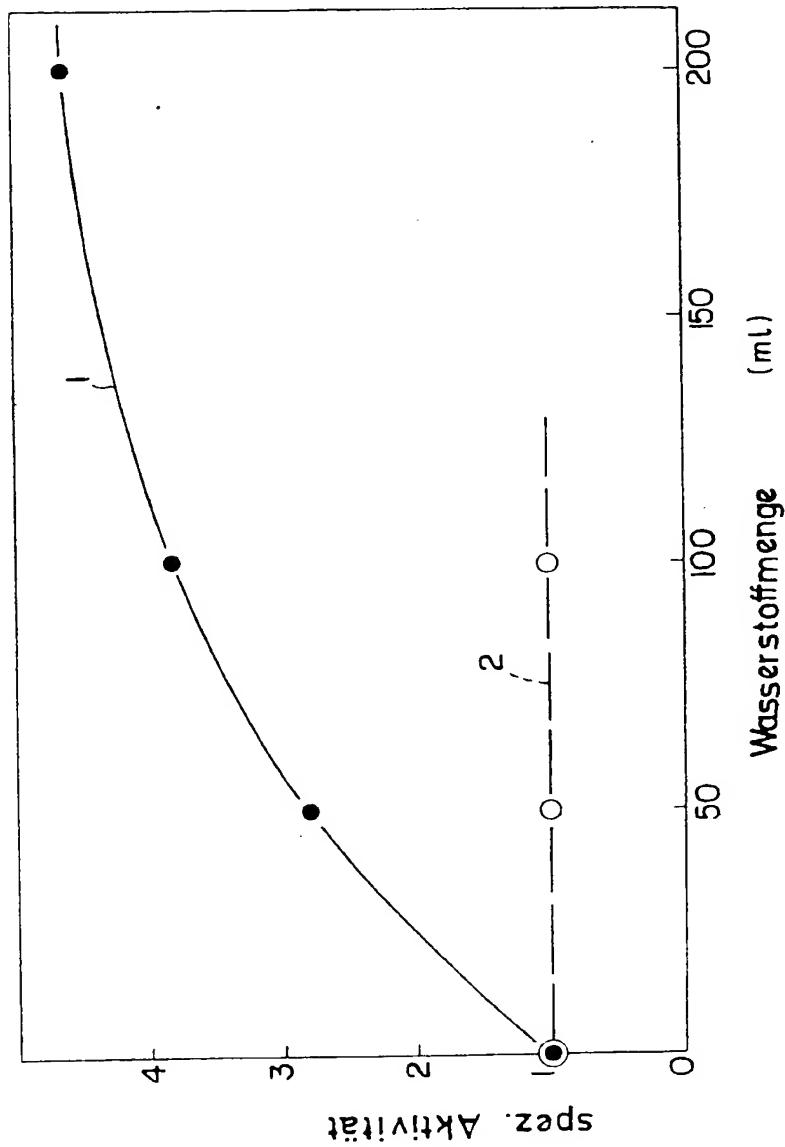
ORIGINAL INSPECTED

3021273

- 39 -

Nummer: 30 21 273  
Int. Cl. 2: C 08 F 210/18  
Anmeldetag: 6. Juni 1980  
Offenlegungstag: 8. Januar 1981

F I G. I



030062/0678